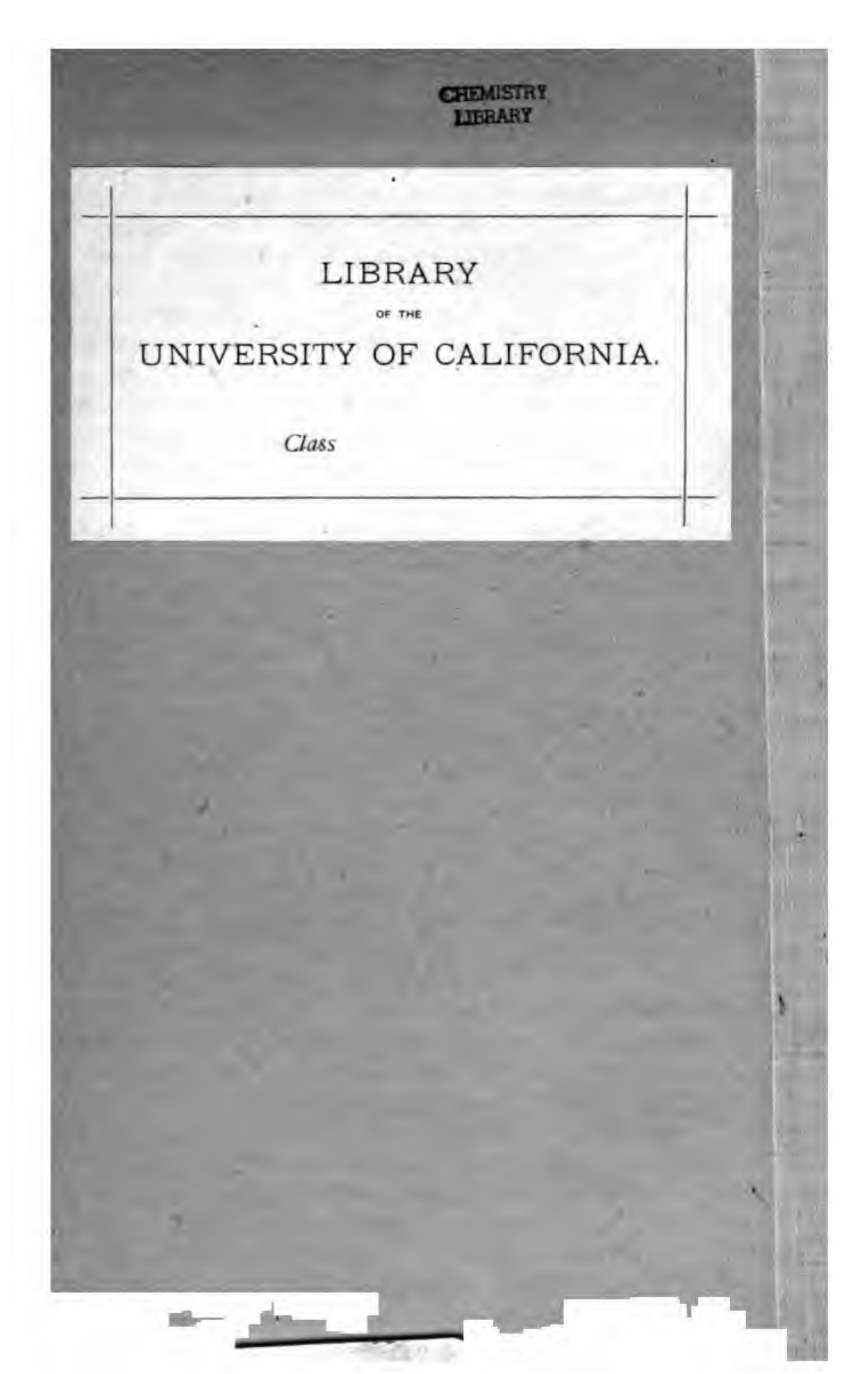
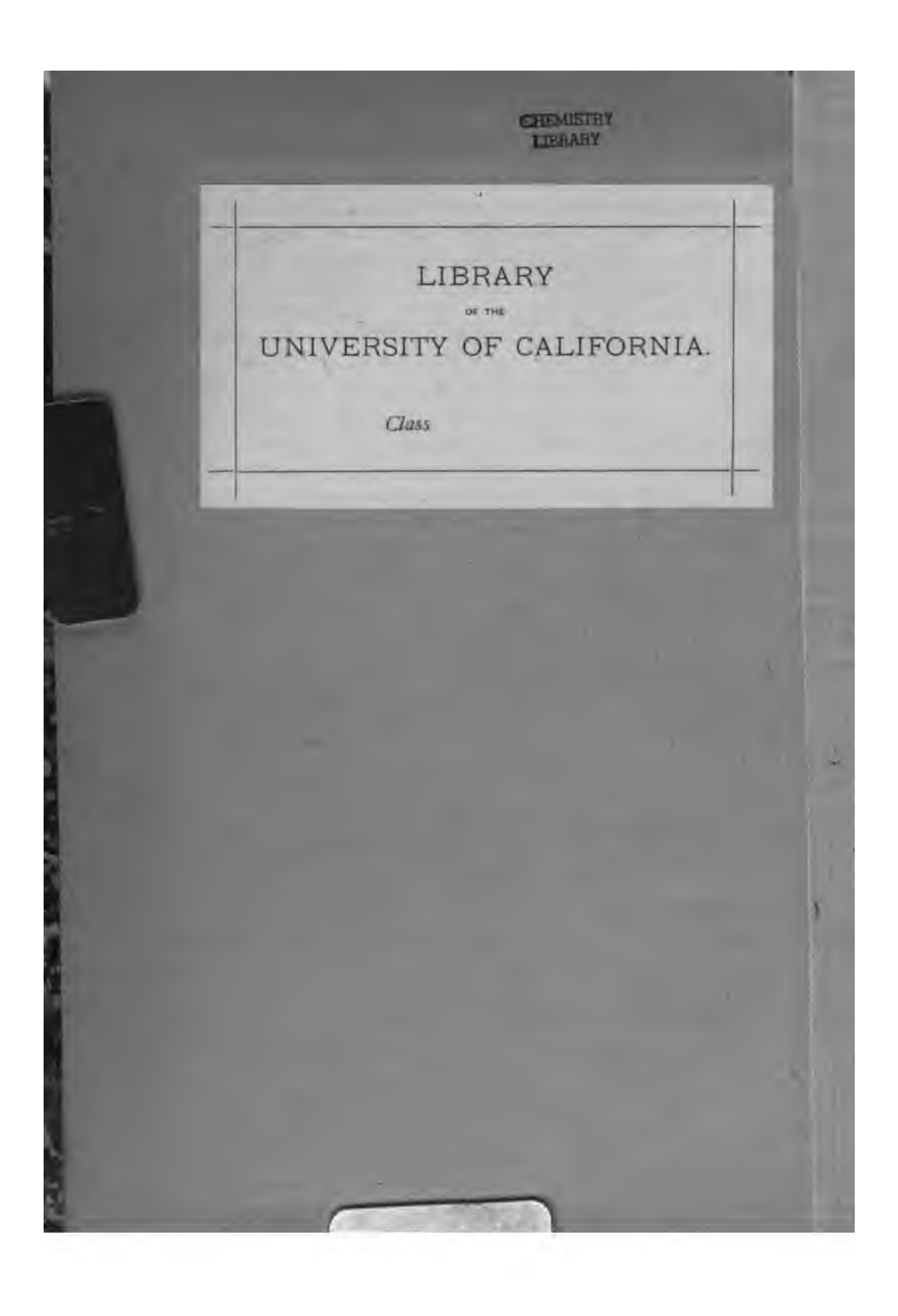

UC-NRLF
B 3 959 091


CHEMISTRY
LIBRARY
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Class




CHEMISTRY
LIBRARY
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Class







Band 43. *Heft 1.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Clausthal, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 16. Januar 1905. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 6.50.

Inhalt.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 29. Dezember 1904):

J. Brown, Wechselwirkung von Salzsäure und Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Ferrichlorid. (22. Dezember 1904.)

J. L. Kreider, Ein bequemer Apparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen durch Gewichtsverlust. (22. Dezember 1904.)

F. W. Küster u. S. Münch, Über Dichtebestimmungen mit der Pipette und das Einstellen titrimetrischer Lösungen nach dem Volumgewicht. (28. Dezember 1904.)

A. Gutbier und I. Lohmann, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure. II. (28. Dezember 1904.)

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Clausthal, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Dreiundvierzigster Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1905.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 16. Januar 1905.

Heft 2.

Ausgegeben am 25. Januar 1905.



Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses.

Der Internationale Atomgewichtsausschufs beehrt sich, in nachstehendem seinen Bericht über das abgelaufene Jahr, sowie eine Tabelle der Atomgewichte für 1905 zu unterbreiten.

Die meisten der in dieser Tabelle vorgeschlagenen Atomgewichtswerte stimmen mit denen früherer Jahre überein, doch erschienen in einzelnen Fällen Änderungen angezeigt, während von manchen Korrektionen, die durch das Ergebnis neuerer Untersuchung nahegelegt sind, noch abgesehen wurde, bis ausführlichere Berichte ein Urteil über die Notwendigkeit einer Abänderung gestatten.

Die Tätigkeit auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen war im Jahre 1904 eine recht rege; die nachstehende Aufzählung der wichtigeren Untersuchungen wird auch die Gründe erkennen lassen, die bei der Abänderung oder Beibehaltung seither angenommener Werte für uns mafsgebend waren.

Beryllium. Das Atomgewicht dieses Elementes wurde von PARSONS[1] neu bestimmt. Sieben Analysen des Acetylacetonats des Berylliums ergaben im Mittel Be = 9.113; zu genau dem gleichen Durchschnittswerte führten neun Analysen des basischen Acetats. Da die Einzelbestimmungen jedoch von 9.081 bis 9.142 schwanken, so wird der seitherige Wert 9.1 besser noch beibehalten.

Indium. Die Untersuchung von THIEL[2] zeigt, dafs das Atomgewicht des Indiums jedenfalls höher ist, als seither angenommen (114). Die Analysen des Trichlorids ergaben im Mittel In = 115.05, jene des Tribromids 114.81; mit dem Oxyde wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. Bis auf weiteres mag die abgerundete Zahl 115 angenommen werden, um so mehr, als von THIEL eine weitere Verfolgung der Frage in Aussicht gestellt und eine Untersuchung über den gleichen Gegenstand von DENNIS und GEER im Gange ist.

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26**, 721; *Z. anorg. Chem.* **40**, 400.

[2] *Z. anorg. Chem.* **40**, 280.

Jod. In unserem letzten Berichte wurde auf die Unsicherheit des seitherigen Wertes für Jod hingewiesen. STAS hatte durch Synthese des Jodsilbers J = 126.85 gefunden, SCOTT fand nach der gleichen Methode J = 126.97, und LADENBURG gelangte durch Ermittelung des Verhältnisses AgJ : AgCl zu dem Werte 126.96. KOETHNER und AEUER[3] schliefsen aus ihren nach verschiedenen Methoden, darunter auch eine Wiederholung des LADENBURGschen Verfahrens, erhaltenen Ergebnissen, dafs das Atomgewicht des Jodes nicht niedriger sein kann als 126.963; die vollen Einzelheiten ihrer Versuche waren zur Zeit der Abfassung dieses Berichtes noch nicht veröffentlicht. Eine neuere Untersuchung von G. B. BAXTER, die bald erscheinen wird[4], erbringt sowohl nach der Methode von LADENBURG, wie nach dem STASschen Verfahren eine volle Bestätigung des höheren Wertes; BAXTERS Endwert ist J = 126.975. Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, dafs der STASsche Wert für Jod zu niedrig ist, und es wurde daher in unserer Tabelle die Zahl 126.97 (bezogen auf O = 16) oder 126.01 (wenn H = 1) aufgenommen.

Stickstoff. Der für das Atomgewicht des Stickstoffes seither angenommene Wert 14.04 beruht hauptsächlich auf den Arbeiten von STAS. In späteren Jahren jedoch hat das Studium der Gasdichten verschiedene Physiker, darunter namentlich RAYLEIGH, LEDUC und DANIEL BERTHELOT zu der Ansicht geführt, dafs der wahre Wert nur wenig über der ganzen Zahl 14 liegt. Auch GUYE[5] leitet aus der Gasdichte des Stickstoffes den Wert 14.004 ab, und neuerdings fanden GUYE und BOGDAN[6] durch Analyse des Stickoxyduls N = 14.007. JACQUEROD und BOGDAN[7] untersuchten das Stickoxydul auch volumetrisch und erhielten so die Zahl 14.019. Angesichts der Verschiedenheit zwischen den volumetrischen und gewichtsanalytischen Daten erscheint es nicht wünschenswert, an der Zahl für Stickstoff schon jetzt eine Änderung vorzunehmen; es sind ohne Frage noch weitere Untersuchungen über dieses Atomgewicht notwendig.

---

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2536.

[4] Ist inzwischen erschienen: *Proc. Amer. Acad. of Arts und Sciences* **40**, 419; *Z. anorg. Chem.* **43**, 14.

[5] *Compt. rend.* **138**, 1213.

[6] *Compt. rend.* **138**, 1494.

[7] *Compt. rend.* **139**, 49.

Rubidium. Dieses Atomgewicht wurde von ARCHIBALD[8] aus Analysen des Chlorids und Bromids neu bestimmt. Das aus vielen gut übereinstimmenden Versuchen abgeleitete Endmittel ist Rb = 85.485. Da manche der Bestimmungen ein wenig höher als 85.5 sind, so kann letztere Zahl als genügend genau für alle praktischen Zwecke gelten.

Samarium. URBAIN und LACOMBE[9] finden durch Analyse des achtfach gewässerten Sulfats Sa = 150.34. Ein Vergleich dieser Zahl mit den älteren Bestimmungen rechtfertigt die Annahme von 150.3 als dem wahrscheinlichsten Werte für dieses Atomgewicht. Die gleichen Autoren[10] bestimmten auch das Atomgewicht des Europiums und geben dafür die Zahl Eu = 151.79. Es erscheint jedoch angezeigt, erst noch genauere Nachrichten über das Europium abzuwarten, ehe es durch Aufnahme in die Tabelle anerkannt wird.

Thorium. Die Anzeichen für eine zusammengesetzte Beschaffenheit des gewöhnlichen „Thoriums" mehren sich. Nach BASKERVILLE[11] ist es ein Gemisch von mindestens drei Elementen, denen er die Namen Carolinium, Thorium und Berzelium gibt. Ihre Atomgewichte sind annähernd 256, beziehungsweise 220 und 212.5, unter der Annahme, dafs diese Elemente sämtlich vierwertig sind. Der in unserer Tabelle aufgeführte Wert bezieht sich auf das gewöhnliche Thorium, wie es bei Mineralanalysen gefunden wird, und er kann eine zuverlässige Abänderung erst dann erfahren, wenn unsere Kenntnisse hierüber eingehendere geworden sind.

Wolfram. Die dem Wolfram gewöhnlich zuerkannte Zahl W = 184 wurde von SMITH und EXNER[12] bestätigt. Aus siebenundzwanzig Messungen der Beziehung $WCl_6 : WO_3$ ergab sich W = 184.04, aus dreiundzwanzig Synthesen von WO_3, W = 184.065. Die einzelnen Bestimmungen schwanken zwischen 183.94 und 184.14, was bei einem so hohen Atomgewicht als eine gute Übereinstimmung gelten kann.

Wir empfehlen demnach Änderungen beim Indium, Jod, Rubidium und Samarium. Die Reihe der auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Atomgewichte wurde sorgfältig nachgerechnet;

---

[8] *Journ. Chem. Soc.* 85, 776.
[9] *Compt. rend.* **138**, 1166.
[10] *Compt. rend.* **138**, 627.
[11] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26**, 922.
[12] *Proc. Amer. Phil. Soc.* **43**, 123.

es erscheinen infolgedessen in ihr einige kleine Abänderungen, die jedoch nur insofern von Belang sind, als sie die beiden Tabellen in gröſsere gegenseitige Übereinstimmung bringen.

Die Agitation über die Frage der Norm der Atomgewichte lebte in diesem Jahre von neuem auf und das Verfahren dieses Ausschusses (oder genauer Unterausschusses der groſsen internationalen Kommission), eine doppelte Tabelle zu veröffentlichen, hat einige Kritik zur Folge gehabt. Es ist dies vollkommen in der Ordnung und wir freuen uns sagen zu können, daſs es artig und in echt wissenschaftlichem Geiste geschah. Die Professoren SAKURAI und IKEDA[13] haben einen offenen Brief über diesen Gegenstand publiziert[14] und die Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat, einem Wunsche innerhalb dieser Gesellschaft entsprechend, ein Rundschreiben an die groſse Internationale Atomgewichtskommission ergehen lassen, in welchem diese um ihre Ansicht über unsere Art zu verfahren befragt wird. Wir kennen die Antworten auf dieses Rundschreiben noch nicht[15] und können daher ein Vorgehen in irgend einer Richtung noch nicht darauf gründen. Der Vorstand der American Chemical Society hat ebenfalls durch einen formellen Antrag den Atomgewichtsausschuſs ersucht, von der groſsen Kommission Weisungen einzuholen, sowohl hinsichtlich des Gebrauches einer doppelten Atomgewichtsnorm, wie auch über die Nomenklatur und die Symbole von Glucinum oder Beryllium und Columbium oder Niobium. Wir entsprechen hiermit diesem Ansuchen und geben uns der Hoffnung hin, daſs ein jedes Mitglied der groſsen Atomgewichtskommission seine Ansicht über die genannten Fragen mitteilt. Sollen wir auch ferner eine doppelte Atomgewichtstabelle herausgeben? Läſst sich in den Symbolen und Namen der Elemente eine Übereinstimmung erzielen? Und

---

[13] *Chem. News* **89**, 305.

[14] Vergleiche die Erwiderung von F. W. CLARKE, *Chem. News* **90**, 56 (29. Juli 1904).

[15] Nachdem dieser Bericht schon fertiggestellt war, ging uns durch die Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft das Ergebnis der Umfrage bei der groſsen Kommission zu. Es haben von den 59 Mitgliedern derselben 38 abgestimmt und zwar haben sich 31 für die alleinige Ausgabe der Tabelle mit der Norm O = 16, zwei für die alleinige Ausgabe der Tabelle mit H = 1 und 5 für die gleichzeitige Ausgabe beider Tabellen, wie seither, erklärt. Da unser Bericht zum Teil schon zum Druck gegeben war, konnte die Abstimmung für diesmal nicht mehr berücksichtigt werden, es soll dies jedoch im Berichte des nächsten Jahres geschehen.

welche Namen für die beiden genannten Elemente verdienen vom Standpunkt der nachweisbaren geschichtlichen Entwickelung sowie des internationalen Gebrauches den Vorzug?

Dafs eine einzige Norm für die Atomgewichte sehr zu wünschen ist, wird jeder Chemiker zugeben, aber auf der andern Seite sind tatsächlich zwei Normen vorhanden und jede derselben hat ihre eifrigen Verfechter, die nicht geneigt sind, nachzugeben. Jede Partei wird unterstützt durch hervorragende Autoritäten in nahezu gleicher Zahl und eine Einigung ist anscheinend weder jetzt, noch in naher Zukunft zu erreichen. Mit diesem Stande der Dinge mufste der gegenwärtige Ausschufs rechnen und die Verhältnisse so nehmen, wie sie waren, und nicht wie er sie gern gesehen hätte. Da zwei Atomgewichtstabellen existierten, erschien es als das Klügste, die Wünsche beider Parteien anzuerkennen und jeder die zuverlässigen Werte für den praktischen Gebrauch zukommen zu lassen. Es ist sicher besser, dafs ein und derselbe Ausschufs beide Tabellen bearbeitet, als wenn dies dem persönlichen Ermessen eines Einzelnen überlassen bleibt. Dafs nicht es leicht ist, beide Tabellen in Übereinstimmung miteinander zu bringen, ist klar, aber die daraus entspringende Verwirrung ist unseres Erachtens nicht so ernster Art, als manche Kritiker uns glauben machen wollen; ist sie jedenfalls kleiner als sie sein würde, wenn die Fertigstellung beider Tabellen den einzelnen Verfechtern jeder Norm unabhängig voneinander überlassen bliebe.

Kurz, wir sind nunmehr vor die Frage gestellt:

Soll der unterzeichnete Ausschufs ganz neutral vorgehen und beide Parteien anerkennen, oder soll er einen Parteistandpunkt einnehmen und nur eine von ihnen vertreten?

F. W. Clarke, H. Moissan,
K. Seubert, T. E. Thorpe.

1905.

Internationale Atomgewichte.

		O = 16	H = 1
Aluminium	Al	27.1	26.9
Antimon	Sb	120.2	119.3
Argon	A	39.9	39.6
Arsen	As	75.0	74.4
Baryum	Ba	137.4	136.4
Beryllium	Be	9.1	9.03
Blei	Pb	206.9	205.35
Bor	B	11	10.9
Brom	Br	79.96	79.36
Cäsium	Cs	132.9	131.9
Calcium	Ca	40.1	39.7
Cerium	Ce	140.25	139.2
Chlor	Cl	35.45	35.18
Chrom	Cr	52.1	51.7
Eisen	Fe	55.9	55.5
Erbium	Er	166	164.7
Fluor	F	19	18.9
Gadolinium	Gd	156	154.8
Gallium	Ga	70	69.5
Germanium	Ge	72.5	72
Gold	Au	197.2	195.7
Helium	He	4	4
Indium	In	115	114.1
Iridium	Ir	193.0	191.5
Jod	J	126.97	126.01
Kadmium	Cd	112.4	111.6
Kalium	K	39.15	38.85
Kobalt	Co	59.0	58.55
Kohlenstoff	C	12.00	11.91
Krypton	Kr	81.8	81.2
Kupfer	Cu	63.6	63.1
Lanthan	La	138.9	137.9
Lithium	Li	7.03	6.98
Magnesium	Mg	24.36	24.18
Mangan	Mn	55.0	54.6
Molybdän	Mo	96.0	95.3
Natrium	Na	23.05	22.88
Neodym	Nd	143.6	142.5
Neon	Ne	20	19.9
Nickel	Ni	58.7	58.3
Niobium	Nb	94	93.3

		O = 16	H = 1
Osmium	Os	191	189.6
Palladium	Pd	106.5	105.7
Phosphor	P	31.0	30.77
Platin	Pt	194.8	193.3
Praseodym	Pr	140.5	139.4
Quecksilber	Hg	200.0	198.5
Radium	Ra	225	223.3
Rhodium	Rh	103.0	102.2
Rubidium	Rb	85.5	84.9
Ruthenium	Ru	101.7	100.9
Samarium	Sa	150.3	149.2
Sauerstoff	O	16.00	15.88
Scandium	Sc	44.1	43.8
Schwefel	S	32.06	31.82
Selen	Se	79.2	78.6
Silber	Ag	107.93	107.11
Silicium	Si	28.4	28.2
Stickstoff	N	14.04	13.93
Strontium	Sr	87.6	86.94
Tantal	Ta	183	181.6
Tellur	Te	127.6	126.6
Terbium	Tb	160	158.8
Thallium	Tl	204.1	202.6
Thorium	Th	232.5	230.8
Thulium	Tu	171	169.7
Titan	Ti	48.1	47.7
Uran	U	238.5	236.7
Vanadin	V	51.2	50.8
Wasserstoff	H	1.008	1.000
Wismut	Bi	208.5	206.9
Wolfram	W	184.0	182.6
Xenon	X	128	127
Ytterbium	Yb	173.0	171.7
Yttrium	Y	89.0	88.3
Zink	Zn	65.4	64.9
Zinn	Sn	119.0	118.1
Zirkonium	Zr	90.6	89.9

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1904.

Über die in Mineralien gelösten Gase.

Von

K. Hüttner.

Die Entstehung gasförmiger Produkte beim Erhitzen verschiedenartigster Mineralien ist bereits von mehreren Forschern[1] beobachtet worden und auch die Natur dieser Gase ermittelt worden Es gelang Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure, Methan und Stickstoff als wesentlichste Bestandteile der gasförmigen Produkte nachzuweisen, die aus den gewöhnlichen Mineralien erhalten wurden. — Aus einigen seltenen Mineralien entstand neben diesen Gasen noch Helium in wechselnden Mengen, wie Ramsay[2] nachwies.

Tilden[3] hat in neuerer Zeit eine gröfsere Reihe natürlicher Gesteine auf das Vorhandensein von Gasen untersucht und unter der Voraussetzung, dafs die durch Erhitzen aus dem Mineral entweichenden Gase als solche bereits im Mineral gelöst (absorbiert!) vorhanden sind, einige geologische Schlüsse auf die Natur der Atmosphäre gezogen, in der die Bildung (Kristallisation) der Mineralien erfolgt sein mufs.

Die Gase, welche er durch Erhitzen des grob gepulverten Minerals im Vakuum der Quecksilberluftpumpe erhielt, hat er sowohl analytisch als spektroskopisch untersucht. Er stellte die Anwesenheit der bereits oben angeführten Gase fest und betont im besonderen, dafs Sauerstoff in keinem Falle nachgewiesen werden konnte. Daraus zieht Tilden alsdann den Schlufs, dafs die Bildung der Mineralien in einer an stark reduzierenden Gasen reichen Atmosphäre hat stattfinden müssen. Die ursprüngliche Entstehung von Wasserstoff und Kohlenoxyd, als Hauptbestandteile der von den Mineralien ab-

---

[1] Literatur siehe bei Tilden, *Chem. News* 75, 169.

[2] *Chem. News* 75. 169; *Chem. Centrbl.* 1897 I, 618.

[3] *Proc. Roy. Soc. London* 60 (1897).

sorbierten Gase, versucht er durch folgende chemische Reaktionen zu erklären:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$
$$3Fe + 4CO_2 = Fe_3O_4 + 4CO.$$

Durch eine Anzahl Arbeiten hat in neuester Zeit jedoch ARMAND GAUTIER die Unrichtigkeit der TILDENschen Voraussetzung, dafs die durch Erhitzen aus Mineralien erhaltenen Gase als solche von vornherein in ihnen enthalten sind, experimentell dargetan. GAUTIER zeigt, dafs die derart entstehenden reduzierenden Gase ihre Entstehung verschiedenen chemischen Reaktionen verdanken;[1] und zwar soll Wasserstoff durch Einwirkung von Wasser auf Ferrosalze, vorzugsweise Eisensilikate, in der Glühhitze entstehen, während Kohlenoxyd durch Reduktion von CO_2 durch Ferrosalze entstehen könnte. — Falls Kohlenoxyd und Wasserstoff nach der TILDENschen Auffassung als solche in den Gesteinen vorhanden wären, so müfsten diese durch Diffussion wohl ebenfalls in unsere Atmosphäre gelangt sein. Umfangreiche gasanalytische Untersuchungen der Atmosphäre ergaben jedoch nur die Anwesenheit von Spuren von Wasserstoff; während andererseits wiederum die aus Vulkanen (Mont Pelèe) entweichenden Gase[2] identisch waren mit denjenigen gasförmigen Produkten, die man durch Erhitzen von Mineralien im Laboratorium erhielt. — Um TILDENS Voraussetzung vollständig zu widerlegen, bestimmte GAUTIER noch die Natur der Gase, die durch Einwirkung von Säuren auf Mineralien entstanden. Durch Mineralsäuren erhielt er aus Granit zwar eine grofse Menge Wasserstoff, schreibt dessen Entstehung aber der Gegenwart von metallischem Eisen zu, liefs sich doch das Pulverisieren in eisernen Mörsern nicht vermeiden. —

Eine einwandsfreie Lösung hatte, mithin die Frage nach der Möglichkeit der Lösung von Gasen in den natürlichen Gesteinen noch nicht gefunden.

Die folgenden Versuche zeigen an einer gröfseren Anzahl der verschiedenartigst zusammengesetzten Mineralien ebenfalls die Entstehung gasförmiger Produkte beim Erhitzen auf 800—850°. Experimentell wurde folgendermafsen verfahren: Das grob gepulverte Mineral wurde im Porzellanrohr, nachdem alle Luft durch Kohlensäure, die über Schwefelsäure getrocknet war, verdrängt war, der

---

[1] *Compt. rend.* **132**, 58. 189; *Bull. Soc. Chim. Paris* **25**, 402.
[2] *Compt. rend.* **1903**.

Temperatur von 800° im Verbrennungsofen ausgesetzt und die entweichenden Gase durch einen langsamen Kohlensäurestrom in ein mit 50 % Kalilauge gefülltes SCHIFFsches Nitrometer übergeführt. Die von Kohlensäure befreiten Gase wurden alsdann analysiert. Es wurden folgende Resultate erhalten:

(S. Tabelle I, S. 11.)

Wasserstoff wurde durch Explosion mit Sauerstoff bestimmt; jedoch der eventuelle Gehalt an Kohlenwasserstoffen nicht ermittelt.

Die in der letzten Rubrik rechts angeführten Zahlen zeigen die Anwesenheit geringer Mengen von Edelgasen, da sie mit Sauerstoff gemischt längere Zeit durch Induktionsfunken nicht oxydiert werden konnten. Spektralanalytisch sind dieselben jedoch nicht untersucht.

Die Entstehung der Wasserstoffe durch eine chemische Reaktion ist von GAUTIER befriedigend erklärt worden.

Die Entstehung des Kohlenoxyds erfolgt jedoch nicht lediglich durch Reduktion der Kohlensäure durch Ferroverbindungen, wie GAUTIER annimmt, vielmehr entsteht Kohlenoxyd durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs auf Kohlensäure.

Dafs Kohlenoxyd nicht als solches im Mineral gelöst vorhanden ist, konnte weiter durch eine Anzahl Versuche festgestellt werden, die derart ausgeführt wurden, dafs das Mineral in Säure gelöst wurde und die erhaltenen Gase alsdann analysiert. In keinem Falle konnte auch nur die geringste Spur von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Die Lösung des sehr fein im Achatmörser zerriebenen Minerals wurde in einem Kölbchen von etwa 500 ccm Inhalt derart ausgeführt, dafs zunächst die Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde; alsdann durch ein zweites Rohr 20 % Salzsäure eingesaugt wurde, indem man die Birne des mit einem dritten Rohr in Verbindung stehenden SCHIFFschen Nitrometers tief stellte. Durch längeres Sieden wurde das Mineral vollständig zum Gelatinieren gebracht und die entwickelten Gase durch einen stetigen Kohlensäurestrom in das Nitrometer übergeführt. In Tabelle II, Seite 5, sind die nach zwei Methoden, einerseits durch Glühen des Minerals, andererseits durch Lösen in Säure gewonnenen analytischen Zahlen einander gegenübergestellt.

Schwere Kohlenwasserstoffe, von rauchendem H_2SO_4 absorbierbar, waren nicht vorhanden, ebensowenig Methan.

Tabelle I.

Name	Angewandte Menge in g	Erhaltenes Gasvolumen in ccm	Volum des Minerals zum Gasvolumen	O	Gehalt an CO	H	N	Edelgasen
					in Prozenten			
Chalcedon	19.52	5.9	0.8	—		nicht bestimmt		nicht bestimmt
Opal	19.145	12.4	1.4	—		"		"
Flufsspat (farblos) . . .	18.20	5.3	0.9	—		"		"
Flufsspat, Joachimsthal .	19.11	33.6	5.6	—	79.0	20.0	—	0.0
Flufsspat, Wölsendorf . .	62.49	4.7	0.24	—	53.2	—	42.6	4.7
Diopsid	6.015	5.9	3.0	—		nicht bestimmt		
Analcim I	16.43	9.2	1.3	—		"		
Analcim II	22.22	3.5	0.36	—	25.7	31.4	42.9	
Natrolith	20.45	—	—	—	—	—	—	nicht bestimmt
Datolith	33.9	4.8	0.41	—	52.0	22.9	25.6	
Magneteisen (attractorisch)	28.95	11.7	2.0	—		nicht bestimmt		
Magneteisen (nicht attr.) .	25.03	15.0	3.0	—		"		
Topas	15.40	6.8	1.5	—	37.0	58.0	5.0	0.0
Zinkblende	21.12	8.2	1.6	—	75.6	14.6	9.8	
Sylvin	23.67	2.0	0.6	—	40.0	17.5	42.0	nicht bestimmt
Petalit	12.14	1.8	0.36	—	30.0	40.0	30.0	
Broncit	50.72	10.0	0.63	—	29.0	62.0	9.0	0.0
Beryll	14.27	6.6	1.3	—	12.0	80.2	6.5	1.4
Prehnit	35.07	15.5	1.2	—	16.1	63.2	19.7	1.0
Chlorit	29.45	50.0	4.4	—	—	90.0	6.4	4.0
Serpentin	33.36	4.1	0.31	—	14.6	60.9	17.1	7.3
Augit	47.84	12.9	0.9	3.1	58.1	31.0	7.8	
Gadolinit (Ytterby) . . .	57.48	300.0	23.0	—	55.4	39.0	6.2	
Gadolinit (Arendal) . . .	44.73	20.3	2.0	—	27.0	59.6	13.3	
Cerit	69.08	160.0	12.0	—	36.4	58.8	4.8	
Pecherz	80.5	23.2	2.2	—	3.9	—	96.1	nicht bestimmt
Granat	40.02	100.0	10.1	—	4.09	88.2	7.6	
Olivin	46.65	3.9	0.26	—	70.0	15.0	15.0	
Orthit	49.91	9.2	1.6	—	15.2	69.5	15.2	
Labrador	57.5	24.0	1.08	—	56.6	18.7	24.6	

Tabelle II.

Name der Minerals.	Art der Behandl.	Volumen d. erhalt. Gases zum Volum d. Mineral.	O	CO	H	N
Gadolinit	geglüht	23.0	—	55.4	39.0	5.6
„	gelöst	6.3	4.0	—	76.7	20.9
„	geglüht	20.0	—	14.0	80.4	5.6
„	gelöst	5.6	2.04	—	88.3	9.3
Orthit	geglüht	1.4	—	15.2	69.5	15.2
„	gelöst	1.5	3.3	—	77.6	9.1
Sylvin	geglüht	0.6	—	40.0	17.5	42.0
„	gelöst	0.07	24.0	—	—	76.0
Datolith	geglüht	0.41	—	52.0	22.9	25.6
„	gelöst	0.26	16.6	—	—	73.4

Aus den durch diese Lösungsversuche gewonnenen Resultaten ist von Wichtigkeit, dafs CO in keinem Falle in einem Mineral als solches gelöst vorhanden ist, vielmehr seine Entstehung der bereits oben erwähnten Gasreaktion verdankt.

Die variierenden Mengen Wasserstoff, welche auch bei Auflösung des Minerals in Säuren entstehen, dürften wohl auch nicht ursprünglich im Mineral vorhanden und durch die Anwesenheit freier Metalle verursacht sein, wie Gautier bereits vermutete.

Um jedoch umgekehrt die Möglichkeit der Absorption von Gasen durch Mineralien darzutun, wurde eine Anzahl derartiger Versuche etwa folgendermafsen ausgeführt: Das grob gepulverte Mineral wurde im CO_2-Strom zunächst vollständig ausgeglüht und alsdann das zu absorbierende Gas, gewöhnlich Wasserstoff, unter allmählichem Erkalten durchgeleitet. Nachdem das Rohr vollständig erkaltet war, wurde das nicht absorbierte Gas wieder durch CO_2 verdrängt und alsdann das Mineral wieder erhitzt und die Gase im Schiffschen Nitrometer aufgefangen.

Die folgende Tabelle gibt die analytisch erhaltenen Zahlen:

(S. Tabelle III, S. 13.)

Diese Versuche bestätigen im weiteren die Entstehung des Kohlenoxyds aus $CO_2 + H$. Wasserstoff ist von dem Mineral beim Erkalten absorbiert worden; bei höherer Temperatur wird derselbe wieder abgegeben, wirkt aber zugleich reduzierend auf die vorhandene Kohlensäure unter Bildung von Kohlenoxyd.

Tabelle III.

Name des Minerals	Gas	Vol. d. beim Erhitzen wieder abgegeb. Gases zum Volum des Minerals	Im natürl. Mineral enthaltenes relat. Gasvolum	Zusammensetzung des Gases nach Prozenten			
				O	CO	H	N
Gadolinit	CO + Luft	2.0	(23.0)	—	86.4	6.8	6.6
„	H	7.0	(23.0)	—	I 70.0	26.0	4.0
				—	II 87.7	10.1	2.2
Analcim	H	0.42	(0.36)	—	64.3	23.8	11.9
Natrolith	H	0.28	(—)	—	60.5	31.6	7.9 [1]
	H	0.28	(—)	—	29.0	19.3	51.6 [1]
Granat	H	6.6	10.1	—	43.8	53.3	2.9 [1]
				—	74.8	21.9	3.2 [1]

[1] In 2 Fraktionen analysiert.

Es ergab sich, dafs beim Erhitzen der untersuchten Mineralien, welche alle gröfsere oder kleinere Mengen Wasser enthalten, in einem Strom Kohlensäuregas sich Wasserstoff und Kohlenoxyd bildet. Der Wasserstoff entsteht wohl durch Wirkung reduzierender Stoffe (Eisenoxydul-Manganoxydulverbindungen) auf Wasserdampf. Der entstehende Wasserstoff reduziert die Kohlensäure zu Kohlenoxyd.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1904.

Revision des Atomgewichtes von Jod.

Von

GREGORY PAUL BAXTER.[1]

Das Atomgewicht des Jods wurde eine Zeit lang als eine der bestbestimmten chemischen Konstanten betrachtet; besonders weil die Resultate von STAS und MARIGNAC aufserordentlich gut übereinstimmten, welche beide den Wert 126.85 (O = 16.000) aus der Synthese des Silberjodids ableiteten. In den letzten zwei Jahren sind nun zwei Reihen von Bestimmungen veröffentlicht worden, die eine von LADENBURG und die andere von SCOTT, welche beide Resultate lieferten, die mehr als $^1/_{10}$ Einheit höher waren als die oben erwähnte Zahl. LADENBURGS Methode bestand in Erhitzen von Jodsilber in einem Chlorstrome bis zur völligen Verdrängung allen Jods; sie ergab die Zahl 126.96. SCOTT stellte Jodsilber synthetisch dar, ebenso wie STAS und MARIGNAC und erhielt in zwei Analysen die Werte 126.96 und 126.98.[2] Die Anomalie bei den Atomgewichten von Jod und Tellur ist immer von besonderem Interesse gewesen und hat eine grofse Anzahl von Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs in den letzten Jahren veranlafst, welche deutlich gezeigt haben, dafs der Wert in der Nähe von 127.6 liegt. Die Zweifel über das Atomgewicht des Jods, die durch die Untersuchungen von LADENBURG und SCOTT aufgetaucht sind, machten eine neue sorgfältige Besimmung des Atomgewichtes von Jod notwendig.

---

[1] Aus den Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **40**, 419 ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] Neuerdings nach Vollendung der vorliegenden Arbeit haben KÖTHNER und AEUER eine vorläufige Notiz über Versuche zur Synthese von Silberjodid, sowie über eine Wiederholung von LADENBURGS Untersuchung veröffentlicht, aus denen sie schliefsen, dafs das Atomgewicht des Jods nicht kleiner sein kann als 126.963. Einzelheiten ihrer Arbeitsweise sind nicht angegeben. Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2536.

I. Teil.

Das Verhältnis von Silber zu Silberjodid.

Bei der Auswahl einer Verbindung für eine Atomgewichtsbestimmung sind die zwei wichtigsten Punkte, die zu beachten sind, die Stabilität der Verbindung unter verschiedenen Bedingungen und die Sicherheit, mit welcher man die Atomgewichte der Elemente kennt, die neben dem zu bestimmenden in der Verbindung vorkommen. Beim Jod sind nur wenige Verbindungen stabil, und die einzige, die den beiden Anforderungen entspricht, ist Jodsilber. Dementsprechend wurde als erste Untersuchungsmethode die Synthese von Jodsilber aus einer gewogenen Silbermenge gewählt.

Reinigung der Materialien.

Das Problem der Materalreinigung war relativ einfach. Silber wurde in der folgenden Weise dargestellt. Zu einer Lösung von Silbernitrat, die mit Salpetersäure stark angesäuert war, wurde ein grofser Überschufs von konzentrierter Salzsäure gegeben. Nachdem der Niederschlag vielfach mit reinem Wasser gewaschen war, wurde er mit einer Lösung von Natriumhydroxyd und Invertzucker zu metallischem Silber reduziert. Dieses wurde gut mit Wasser ausgewaschen und vor dem Gebläse auf Holzkohle geschmolzen. Die Verunreinigungen der Oberfläche konnten durch Abscheuern der Silberstückchen mit Sand und Auskochen mit Salzsäure und Ammoniak entfernt werden. Hierauf wurde der ganze Prozefs in der beschriebenen Weise wiederholt, jedoch mit sehr sorgfältig gereinigten Reagenzien. Wasser und Säuren wurden frisch destilliert, das Natriumhydroxyd wurde in einer Platinschale elektrolysiert, bis es frei von Eisen war, und die schliefsliche Schmelze führte ich in einem mit reinstem Kalk ausgekleideten Porzellantiegel aus. Diese Auskleidung wurde hergestellt durch Erhitzen eines Gemisches von mehrfach gefälltem Calciumkarbonat und umkristallisiertem Calciumnitrat. Nachdem die Silberreguli wie vorher gereinigt waren, schlug man das Silber elektrolytisch nieder, indem der eine Regulus zur Kathode, die anderen nacheinander zur Anode gemacht wurden. Die Elektrolyse erfolgte in einer Zelle, die eine starke Lösung von Silbernitrat enthielt, das hergestellt war durch Auflösen eines Regulus in reiner Salpetersäure. Die Verbindung mit der Batterie wurde durch einen

Platindraht hergestellt, der jedoch nicht in die Lösung eintauchte. Die Kristalle wurden zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniak und hierauf wieder mit Wasser gewaschen, schliefslich wurden sie getrocknet und im Wasserstoffstrom geschmolzen in einem reinen Kalkschiffchen, das in einer Porzellanröhre stand. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch erzeugt aus einer Zelle, die zusammengesetzt war aus Zinkamalgam, Salzsäure und Platin. Seine Reinigung von Chlorwasserstoff sowie die Trocknung erfolgte durch Überleiten über Perlen, die mit Kaliumhydroxydlösung befeuchtet waren, und sodann über festes Kaliumhydroxyd. Das Silber wurde mit einem sauberen Meifsel auf einem Ambos in Stückchen zerteilt, deren Gewicht 3—5 g betrug, worauf das der Oberfläche anhängende Eisen durch wiederholtes Erhitzen der Stücke mit immer frischen Mengen verdünnter Salpetersäure entfernt wurde, bis Eisen nicht mehr in der Säure nachweisbar war. Die Stücke wurden sorgfältig in dem reinsten Wasser, dann mit Ammoniak und schliefslich wieder mit Wasser gewaschen. Sie trockneten zuerst an der Luft und schliefslich wurden die letzten Feuchtigkeitsspuren entfernt durch Erhitzen im Vakuum, da auf hohe Temperaturen in der Luft erhitztes Silber, wie Stas[1] gezeigt hat, beträchtliche Sauerstoffmengen absorbiert. Das in dieser Weise von anderen Chemikern im hiesigen Laboratorium dargestellte Silber hat sich immer als rein erwiesen,[2] und da zwei verschiedene Proben bei den folgenden Versuchen mit identischen Resultaten verwendet wurden, so kann über die Reinheit des Materials ein Zweifel nicht bestehen. Aufserdem führte eine Synthese von Silberchlorid, die mit einem Teil meines Silbers von Wells bei der Untersuchung von Richards und Wells über das Atomgewicht des Chlors ausgeführt wurde, zu dem Werte 35.467, welcher identisch ist mit dem Mittelwerte der anderen Bestimmungen, die mit seinem eigenen Silber ausgeführt waren.

Die wesentlichsten Verunreinigungen im Handelsjod sind Halogene von niedrigem Atomgewicht und Cyanjodid. Diese wurden entfernt durch Auflösen des Jods in einer konzentrierten Lösung seines halben Gewichtes von Kaliumjodid und Abdestillieren des gröfseren Teiles des Jods aus einer Retorte in eine mit kaltem Wasser gekühlte Vorlage. Das so erhaltene Jod wurde sodann in Jodwasserstoff verwandelt durch Überschichten mit viel Wasser und Einleiten

---

[1] *Oeuvres compl.* **3**, 125.

[2] *Proc. Amer. Acad.* **28**, 22; **29**, 64; **31**, 173; **39**, 249.

von Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit. Der Schwefelwasserstoff wurde hergestellt durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Ferrosulfid; seine Reinigung erfolgte durch 3 Gaswaschflaschen mit Wasser und durch 2 Türme, die mit feuchten Perlen beschickt waren. Bei der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Jod entsteht in der Hauptsache Jodwasserstoff und freier Schwefel; daneben wird eine geringe Menge von Schwefelsäure stets gebildet. Cyanjodid liefert mit Schwefelwasserstoff Cyanwasserstoffsäure, Jodwasserstoff und Schwefel.[1] Die Lösung wurde zuerst kurze Zeit gekocht, bis der Schwefel sich zusammengeballt hatte, sodann wurde dieser durch Filtration entfernt. Hierauf wurde die klare Lösung nochmals mehrere Stunden zum Austreiben der Cyanwasserstoffsäure gekocht.[2] Schliefslich wurde der Jodwasserstoff z. T. durch Destillation der Lösung mit Kaliumpermanganat in Jod verwandelt. Durch das Permanganat müssen auch alle vorhandenen organischen Stoffe oxydiert werden. Da bei der Reaktion $^3/_8$ des Jods in Form von Jodiden zurückbleiben, so war das resultierende Jod auf diese Weise einer weiteren Destillation über Jodid unterworfen worden. Das Produkt wurde wieder durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff verwandelt und der Jodwasserstoff sodann durch völlig chlorfreies Kaliumpermanganat zu Jod oxydiert. Da beim Brom bereits gezeigt worden ist, dafs zwei Destillationen von reinem Bromid hinreichen, das Element vollkommen von Chlor zu befreien,[3] so müssen drei Destillationen des Jods aus einer Jodidlösung sicherlich Chlor und Brom vollständig eliminieren, selbst wenn die ursprüngliche Substanz sehr unrein war. Durch Schwefelwasserstoff wurde das Jod wieder in Jodwasserstoff übergeführt nnd dieser wurde durch überschüssiges, frisch destilliertes Ammoniak in Ammoniumjodid verwandelt. Das so hergestellte Material fand Verwendung zu den Analysen mit dem Produkt I.

Professor T. W. Richards hat den Gedanken nahegelegt, dafs ein bisher unbekanntes, den Halogenen ähnliches Element von höherem Atomgewicht existieren könnte. Ein Versuch, die Existenz eines solchen Elementes nachzuweisen, wurde folgendermafsen ausgeführt:

1 Pfund Jod reinigte man in der beschriebenen Weise und zwar wurde die Umwandlung des Jods in Jodwasserstoff durch

[1] Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. II, 1, 432.
[2] Richards und Singer, *Amer. Chem. Journ.* 27, 205.
[3] *Proc. Amer. Acad.* 28, 17; 31, 165: 33, 106; 39, 249.

Schwefelwasserstoff und die Ueberführung des Jodwasserstoffs in Jod durch Kaliumpermanganat viermal wiederholt. Das bei der letzten Destillation mit Kaliumpermanganat erhaltene Jod, dessen Menge ungefähr 50 g betrug, wurde in 4 Fraktionen durch Zusatz von je 2 g Permanganat frei gemacht. Ein zur Halogenfamilie gehörendes Element von höherem Atomgewicht als Jod müfste eher frei gemacht werden als dieses. Demnach sollte die erste dieser 4 Fraktionen fast die ganze Menge dieses Elementes enthalten, die in einem Pfund Jod vorhanden ist. Jede dieser Fraktionen wurde einmal mit reinem Wasser destilliert und dann wie bei Probe I in Ammoniumjodid verwandelt. Die erste Fraktion war Nr. 1 von Probe II, die vierte war Nr. 4 von Probe II. Es konnte kein Unterschied im Aussehen zwischen diesen Materialien und dem Material I oder sogar dem ursprünglichen rohen Jod entdeckt werden.

Alle bei der Reinigung und den Analysen verwendeten Reagenzien waren sorgfältig gereinigt. Säuren und Ammoniak wurden frisch destilliert, gewöhnlich mit einem Platinkondensationsrohr. Das Wasser wurde zweimal destilliert, einmal mit alkalischem Permanganat, einmal aus einer Lösung, die Spuren von Schwefelsäure enthielt. Bei beiden Destillationen wurden Zinnkondensationsrohre benutzt.

Methode der Analyse.

Um ein bekanntes Gewicht von Silber in Silberjodid überzuführen, wurde die folgende Methode benutzt. Man löste das Silber in einem Erlenmeyerkolben, in dessen Hals eine Säule mit Glaskugeln eingeschliffen war,[1] in Salpetersäure. Die Säure bestand aus dem konstant siedenden Destillat, verdünnt mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser. Lösung wurde durch so schwaches Erwärmen bewirkt, dafs fast keine Gasentwickelung stattfand. Nach vollständigem Lösen des Silbers wurde die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und erhitzt, bis alle salpetrige Säure zerstört und alle Stickoxyde ausgetrieben waren. Sie wurde sodann in eine der Fällungskolben übergeführt. Diese waren Erlenmeyerkolben von 1 oder 2 l Inhalt, in deren Hals sorgfältig Glasstopfen eingeschliffen waren.[2] In die Silbernitratlösung, die so verdünnt war, dafs nicht mehr als 1 g Silber auf 100 ccm kamen und die

[1] Richards, *Proc. Amer. Acad.* 25, 198.
[2] Richards, *Proc. Amer. Acad.* 28, 24.

einen Überschufs von Ammoniak enthielt, wurde ein geringer Überschufs von Ammoniumjodidlösung gegeben, die gleichfalls nicht stärker als 1 %ig war. Hierauf schlofs man die Kolben, schüttelte sie eine Zeit lang und liefs sie einen Tag etwa stehen. Sodann wurde ein sehr geringer Überschufs von Salpetersäure zugesetzt, der Kolben nochmals eine Zeit lang geschüttelt und sodann einen oder zwei Tage stehen gelassen, bis die Lösung über dem Niederschlage vollkommen klar erschien. Der Niederschlag wurde mit 1 %iger Salpetersäure wenigstens achtmal gewaschen und sodann mit Wasser in einen gewogenen Goochtiegel übergeführt, durch den das Waschwasser abgegossen war. Schliefslich erhitzte man den Tiegel in einem elektrischen Luftbad mehrere Stunden, zuerst bei 100°—110°, sodann bei 200°.

Obgleich Jodsilber nur sehr wenig empfindlich gegen diffuses Tageslicht ist, wurden die Fällungen und Filtrationen doch bei orangerotem Licht ausgeführt. Wenn die Kolben aus dem Dunkelraum herausgenommen wurden, hüllte man sie in schwarzes Zeug mehrfach ein.

Die Tendenz des gefällten Silberjodids, beim Auswaschen mit reinem Wasser in einen milchigen Zustand überzugehen, ist sehr ausgesprochen. Von Stas u. a. ist gefunden worden, dafs durch Vorwärmen des Wassers auf 60° und durch langes Absitzenlassen des Niederschlages bei dieser Temperatur die erwähnte Tendenz überwunden werden kann. Beim Auswaschen mit warmem Wasser haftet das Silberjodid jedoch so fest am Kolben, dafs es vollkommen unmöglich ist, den Niederschlag selbst durch heftiges Reiben zu entfernen. Die Bedingungen, welche sich als die günstigsten zur Erhaltung des Niederschlages in einer für die leichte und schnelle Handhabung geeigneten Form erwiesen, waren die folgenden. Zunächst wurde die Fällung ausgeführt in ammoniakalischer Lösung, weil das Jodsilber hier sich besser zusammenballt als in saurer Lösung, was wahrscheinlich bedingt ist durch die gröfsere Löslichkeit des Jodsilbers in der alkalischen Flüssigkeit. Ein grofser Überschufs von Salpetersäure koaguliert den Niederschlag gleichfalls, da hierbei jedoch eine grofse Menge Jod frei gemacht wird, so konnte dieses Verfahren im vorliegenden Falle nicht benutzt werden. Verdünnte Salpetersäure andererseits schien zum Waschen des Silberjodids geeignet zu sein, denn es zeigte sich, dafs der Niederschlag auch bei beliebig langem Auswaschen mit einer nur 1 %igen Salpetersäure nicht kolloidal wurde. Die Waschwässer, welche auf

diese Weise erhalten wurden, gaben bei der Behandlung mit Jodid selbst nach langem Stehen keine Spur von Opaleszenz, wodurch bewiesen wird, dafs Jodsilber in der verdünnten Säure unlöslich ist. Wenn mit Salpetersäure ausgewaschenes Jodsilber bei höherer Temperatur getrocknet wird, tritt ein Jodverlust ein, bedingt durch die Wirkung der Salpetersäure auf das Jodsilber. Dieses ergab sich aus der dunklen Färbung des Jodids. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde der Niederschlag schliefslich mit reinem Wasser in den Goochtiegel gebracht, bisweilen nach einmaligem Auswaschen mit Wasser. Die Salpetersäure wurde so vollständig verdrängt, dafs der Niederschlag selbst beim Schmelzen nicht dunkel wurde. Leider bedingte selbst diese vorsichtige Behandlung mit Wasser in den meisten Fällen ein Durchgehen des Niederschlages in kolloidaler Form durch den Tiegel, so dafs die letzten Waschwässer gesondert aufgefangen werden mufsten. Bei den ersten Analysen wurde das Jodsilber in dieser kolloidalen Lösung so bestimmt, dafs die Flüssigkeit zunächst mit einer geringen Menge Ammoniumjodid gekocht wurde, bis alles Jodsilber koaguliert war, und dafs dieser Niederschlag dann zusammen mit den Asbestfasern und etwa noch im Waschwasser enthaltenem Silberjodid auf einem kleinen Filter gesammelt wurde. In der Regel wurde die Operation erst ausgeführt, wenn die Waschwässer 2 oder 3 Tage gestanden hatten, damit sich die unlöslichen Teile gut absetzen konnten. Der Boden jedes Kolbens wurde vorsichtig mit einer Gummifahne an einem Glasstab abgerieben, um anhaftende Teilchen zu entfernen. Schliefslich verbrannte man das Filtrierpapier in einem gewogenen Porzellantiegel bei möglichst niederer Temperatur, weil bei höherer Temperatur ein Verlust an Jodsilber durch Verflüchtigung zu befürchten ist. Die Asche wurde mit einem Tropfen Salpetersäure und sodann in der Wärme mit einem Tropfen Ammoniumjodid behandelt. Nach Vertreiben der überschüssigen Säure und des Ammoniumsalzes erfolgte Wägung des Tiegels.

Bei diesen ersten Analysen erwies es sich als notwendig, kleine Partikel von festhaftendem Jodsilber aus dem Hals des Kolbens durch Abreiben mit einer Gummifahne zu entfernen. Später wurde eine bessere Methode zum Sammeln dieser kleinen Mengen des Niederschlages zusammen mit den kolloidal in den Waschwässern enthaltenen benutzt. Der Kolben wurde zuerst mit einer kleinen Menge von Kaliumcyanidlösung ausgespült und die entstehende Lösung sodann in die Waschwässer mit dem Kolloid hineingebracht. Hierauf

verdampfte man die Lösung auf ein kleines Volumen ein und elektrolysierte sie in einen gewogenen Platintiegel, der sodann bei 130° im elektrischen Ofen erhitzt und schliefslich zurückgewogen wurde. Nach dem Auflösen des Silbers in Salpetersäure fällte man die Lösung mit überschüssigem Ammoniumjodid. Betrug die Menge des Silberjodidniederschlages mehr als 0.0005 g, so wurde sie in einem kleinen gewogenen Goochtiegel gesammelt und das Filtrat zusammen mit dem ursprünglichen Filtrat und den Waschwässern wurde wiederholt durch ein kleines Filterchen gegossen, bis es klar war. Betrug die Menge des Niederschlages weniger, als oben angeben, so wurde sie vollständig auf einem Filter gesammelt. Diese Filter wurden verbrannt und wie oben beschrieben behandelt. Bei der Berechnung der Resultate benutzte man das Gewicht des Silberjodids und Asbests. Das Gewicht des elektrolysierten Silbers diente lediglich zur Kontrolle der erhaltenen Silberjodidmenge.

Um die letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Silberjodid zu entfernen, wurde es in einem Porzellantiegel geschmolzen. Die Hauptmenge des möglichst von Asbest befreiten Niederschlages wurde in einen reinen Tiegel gebracht, der mit seinem Deckel gewogen wurde. Tiegel und Deckel wurden in einen gröfseren Porzellantiegel gebracht, der dann bis zum Schmelzen des Jodids erhitzt wurde. Es wurde vermieden, die Temperatur weit über den Schmelzpunkt des Jodsilbers zu erhöhen, da die Substanz bei höheren Temperaturen deutlich flüchtig ist. Hierauf wurde der Gewichtsverlust bestimmt. Das geschmolzene Salz ist nach dem Abkühlen schwach gelb; es zeigt keine Spur von Schwärzung; ein Beweis, dafs ein merklicher Verlust an Jod nicht stattgehabt hat.

Die Dichte von reinem Silberjodid wurde durch Wasserverdrängung gefunden. Man machte drei Bestimmungen mit einem Material, das im Porzellantiegel geschmolzen und durch Ausgiefsen der geschmolzenen Masse auf einen kalten Stein abgekühlt war. Das feste Salz wurde in kleine Stückchen zerbrochen, die in ein gewogenes Pyknometer für feste Stoffe gebracht wurden, welches man dann zurückwog. Hierauf wurde das Salz mit Wasser im Pyknometer überschichtet und dieses in einem Vakuumexsikkator gebracht, der so lange evakuiert wurde, bis alle Luft aus dem festen Salz entwichen war. Sodann wurde das Pyknometer in ein Bad von 25° eingetaucht und mit Wasser gefüllt; schliefslich wurde es gewogen. Zwei weitere Bestimmungen wurden ausgeführt mit einem Material, das durch Ausgiefsen des geschmolzenen Salzes in ein

Porzellanschiffchen in Stangenform gebracht war. Diese Stangen wurden in einer verlängerten Pyknometerform für feste Stoffe[1] benutzt. Das Mittel der zwei letzteren Bestimmungen ist zweifellos genauer als das der drei ersten, denn es erwies sich als aufserordentlich schwierig, die Luft aus dem poröseren Material, wie es bei den ersten Versuchen benutzt wurde, vollkommen auszupumpen.

Gewicht des Silberjodids im Vakuum in g	Gewicht d. verdrängten Wassers im Vakuum in g	Dichte des Silberjodids 25° / 4°
15.5871	2.7590	5.650
14.5141	2.5652	5.658
16.3685	2.8853	5.673
		Mittel: 5.660
21.5876	3.8017	5.678
16.7274	2.9505	5.669
		Mittel: 5.674[2]

Die Vakuumkorrektion für Silberjodid bei der Wägung mit Messinggewichten, berechnet aus diesen Zahlen für das spezifische Gewicht, beträgt +0.000071 g für jedes scheinbare Gramm Salz. Eine Vakuumkorrektion von —0.000031 g wurde für jedes scheinbare Gramm Silber angebracht.

Die platinplattierten Messinggewichte wurden zweimal sorgfältig auf Hundertstel Milligramm geaicht uud die beiden Korrektionsreihen stimmten bis auf $^2/_{100}$ mg stets überein. Bei der Untersuchung wurden zwei kurzarmige Wagen von Troemner benutzt, die bei einer Belastung von 50 g $^1/_{50}$ mg anzeigten. Alle Wägungen erfolgten durch Substitution. Bei den Goochtiegeln wurde Platintara, bei den Porzellantiegeln Porzellantara angewendet.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate aller Synthesen angegeben, die ohne Unfall zu Ende geführt wurden. Das Atom-

---

[1] Baxter und Hines, *Amer. Chem. Journ.* **31**, 222.

[2] Die für die Dichte von Silberjodid von anderen Chemikern gefundenen Zahlen sind die folgenden:

Boullay, *Ann. Chim. Phys.* [2] **43** (1830), 266 . . . . . 5.614
Karsten, *Journ. Chem. Phys.* **65** (1832), 417 . . . . . 5.026
Filhol, *Ann. Chim. Phys.* [3] **21** (1847), 417 . . . . . 5.500
Schiff, *Ann. Chem. Pharm.* **108** (1858), 21 . . . . . . 5.35
H. St. Claire Deville, *Compt. rend.* **64** (1867), 325 . . . 5.687 bei 0°
Schroeder, *Ann. Chem. Pharm.* **192** (1878), 295 . . 5.650—5.718

gewicht des Silbers wurde bei den Berechnungen zu 10.7930 angenommen.

Das Atomgewicht des Jods.

Nr. der Analyse	Probe des Jods	Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Gewicht des Silberjodids im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht d. Silbers aus dem Filtrat in g	Gew. v. AgJ u. Asbest aus dem Filtrat in g	Korr. Gew. d. Silberjodids im Vakuum in g	Atomgewicht von Jod
				Vorläufige Versuchsreihe: Ag : AgJ.				
1	I	5.23123	11.38079	0.00030	—	0.00482	11.38531	126.970
2	I	3.57039	7.77026	n. geschm.	—	0.00007	7.77033	126.961
3	I	4.60798	10.02751	0.00047	—	0.00100	10.02804	126.951
4	I	4.52467	9.84838	0.00036	—	0.00020	9.84822	126.986
5	I	4.66256	10.14605	0.00062	—	0.00048	10.14591	126.930
							Mittel:	126.960
				Endgültige Bestimmungsreihe: Ag : AgI.				
6	I	4.77244	10.38668	0.00020	0.00033	0.00050	10.38698	126.975
7	I	4.82882	10.50876	0.00035	0.00053	0.00140	10.50981	126.977
8	II, 1	4.04262	8.79718	0.00058	—	0.00095	8.79755.	126.947
9	II, 1	1.64711	3.58503	0.00020	0.00015	0.00032	3.58515	126.994
10	II, 2	4.86054	10.57440	0.00122	0.0025	—	10.57318	126.972
11	II, 2	4.83482	10.52213	0.00044	0.00032	0.00072	10.52241	126.967
12	II, 3	4.97120	10.81696	0.00025	0.00052	0.00129	10.81800	126.940
13	II, 3	3.53858	7.70139	0.00038	0.00017	0.00035	7.70136	126.969
14	II, 3	3.89693	8.48181	0.00026	0.00012	0.00032	8.48187	126.985
15	II, 4	5.33031	11.59785	0.00034	0.00185	0.00360	11.60111	126.973
16	II, 4	5.08748	11.07231	0.00035	0.00017	0.00063	11.07259	126.973
							Mittel:	126.970

Mittel ohne Nr. 12 . . . . 126.973

Mittel der Analysen mit Probe I 126.976
Mittel der Analysen mit Probe II, Frakt. 1 . . 126.971
„ „ „ „ „ II, „ 2 . . 126.970
„ „ „ „ „ II, „ 3 . . 126.977
„ „ „ „ „ II, „ 4 . . 126.973

Die Resultate der ersten Versuchsreihe sind zweifellos weniger genau als die der Endreihe, da erst bei jenen Analysen die Erfahrungen in der Behandlung des Silberjodids gesammelt wurden. Die Analysen sind deswegen allein zusammengestellt. Bei der zweiten Versuchsreihe scheint die Vernachlässigung von Analyse 12 gerechtfertigt, da zwei andere mit demselben Material ausgeführte

Analysen gut übereinstimmende Resultate gaben, die beträchtlich höher waren als die Zahl von Analyse 12.

Aus einer Prüfung dieser Tabelle ergeben sich zwei wichtige Schlüsse. Erstens kann kein Zweifel mehr sein über die Identität der verschiedenen Jodproben, denn die Mittelwerte der Resultate an den verschiedenen Proben differieren höchstens um $^{7}/_{1000}$ einer Einheit. Die Abweichungen in den Werten aus der Analyse von Probe II Fraktion 1 war zweifellos bei Analyse 8 zurückzuführen auf mangelhafte Erfahrung bei der Behandlung von Jodsilber. Denn diese Analyse war die erste, die in der zweiten Reihe ausgeführt wurde. Bei der Analyse 9 war die Abweichung bedingt durch die zu geringe Materialmenge. Man kann ohne Zögern schliefsen, dafs wenigstens bei dem Material dieser Untersuchungen ein neues Halogen nicht vorhanden war.

Die zweite wichtige Folgerung ist, dafs das Atomgewicht des Jods offenbar wenig sehr gröfser ist als 126.973, denn die meisten Versuchsfehler, wie Verlust von Silberjodid oder Verlust von Jod aus dem Jodid, würden ein zu niedriges Resultat bedingen.

II. Teil.

Das Verhältnis von Silber zu Jod.

Es wurde nunmehr das Verhältnis von Silber zu Jod untersucht. Bei diesem Teil der Untersuchung bereitete die Aufgabe, trockenes Jod zu erhalten, die meisten Schwierigkeiten; sie wurde in der folgenden Weise gelöst: Das nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellte Jod wurde von der gröfsten Menge Wasser, die es enthielt durch Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure befreit. Die Schwefelsäure war ausgekocht worden, um jede Spur von Chlorwasserstoff zu entfernen. Das Jod wurde dann aus einer Kristallisierschale an den Boden einer halb mit Wasser gefüllten Glasschale sublimiert, die die Kristallisierschale bedeckte. In dieser Weise mufs der gröfsere Teil der eingeschlossenen Feuchtigkeit eliminiert werden. Die sublimierten Kristalles wurden schliefslich nochmals in einem reinen trockenen Luftstrome aus einem Porzellanschiffchen im Hartglasrohr in ein Wägegläschen hinein sublimiert. Das Wägegläschen war ungefähr 10 cm lang und hatte einen Durchmesser von 15 mm; an beiden Enden war es zu weniger als dem halben Durchmesser ausgezogen. Glasstopfen waren an beiden

Seiten des Röhrchens eingeschliffen. Die Luft wurde gereinigt und getrocknet durch Überleiten über mit Silbernitratlösung befeuchtete Kugeln, sodann über Natriumkarbonat und schliefslich über eine 3 Fufs lange Schicht von Kugeln, die mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet waren. Alle Trocknungsmittel befanden sich in einem vollkommen aus Glas hergestellten Apparat, der mit dem Sublimationsrohr durch ein Glasschliff verbunden war. Während der letzten Sublimation des Jods wurde das Ende des Hartglasrohres, das auf einen kleinen Durchmesser ausgezogen war, an das Wägegläschen angesetzt. Als dieses gefüllt war, wurde es durch die Glasstopfen verschlossen, sorgfältig mit einem etwas feuchten, „chemisch reinen“ Tuch abgewischt und blieb einige Zeit im Exsikkator stehen. Hierauf wurde es gewogen. Es ist wohl kaum nötig, zu sagen, dafs das Wägerohr vor der Wägung im leeren Zustande in ganz gleicher Weise behandelt worden war. Beide Wägungen wurden ausgeführt mit einer dem Wägegläschen ganz gleichen Tara.

Bei allen Versuchen bis auf einen wurde das Wägegläschen bei der Lösung des Jods zerbrochen, so dafs es unmöglich war, das Gewicht desselben nach dem Versuch festzustellen und so zu bestimmen, wie sehr das Glas von dem warmen Jod angegriffen wurde. Bei einem Versuch jedoch wurde ein Gewichtsverlust von 0.00032 g gefunden. Ob nun diese Änderung von einer Gasentwickelung begleitet war oder nicht, der Gewichtsverlust mufs wenigstens zum Teil durch die Vereinigung von Jod mit den Alkalimetallen des Glases bedingt sein, wobei sich lösliche Jodide bilden, die sich bei der Auflösung mit schwefliger Säure lösten. Der Fehler mufs deswegen beträchtlich geringer als $^3/_{10}$ mg gewesen sein, wenn das erste Gewicht des Rohres bei der Bestimmung des Jodgewichts benutzt wurde, wie es notwendig war, wenn das Gläschen zerbrach.

Unmittelbar nach der Wägung wurde das Jod zur Vermeidung von Verlusten durch Verflüchtigung mit Hilfe von schwefliger Säure in Jodwasserstoff übergeführt. Hergestellt wurde diese Säure durch Erhitzen von Schwefelsäure und Kupfer, Auffangen des Schwefeldioxyds in Wasser und darauf folgende Destillation des Schwefeldioxyds in das reinste Wasser. Während der Destillation mufsten alle Spuren von Halogensäuren. die ihre Quelle entweder im Kupfer oder in der Schwefelsäure haben konnten, vollkommen eliminiert werden, da sie fast vollständig in ionisierter Form vorhanden waren.

Eine beträchtliche Menge dieser schwefligen Säure wurde in eine der Fällungsflaschen gebracht und das Wägeröhrchen mit dem Jod hineingeworfen, nachdem der untere Stopfen aus dem Röhrchen in den Kolben gefallen war. Die schweflige Säure verschlofs sogleich das offene Ende des Rohres, so dafs Joddampf nicht entweichen konnte. Der andere Stopfen wurde dann mit einem Platindraht entfernt, der in dem Kolben abgespült wurde. Hierauf wurde dieser schnell mit einem Glasstopfen verschlossen. Die Lösung des Jods in der schwefligen Säure konnte durch schwaches Umschütteln des Kolbens beschleunigt werden. Joddampf, der aus dem Röhrchen entwich, mufste sogleich in Jodwasserstoff verwandelt werden. Nachdem hinreichend Zeit verlaufen war, dafs jede Spur Jodwasserstoff von der Lösung absorbiert sein konnte, wurde der Kolben geöffnet und die Lösung in einen anderen Kolben übergeführt und mit einem geringen Überschufs von reinem Ammoniak versetzt. Wenn Jod in grofsem Überschufs von schwefliger Säure aufgelöst wird, nimmt die Lösung gelbe Farbe an wegen der Bildung eines Schwefeljodids,[1] und beim Stehen kann die Lösung Schwefel abscheiden. Da jedoch diese Lösung sogleich nach dem Auflösen des Jods mit Ammoniak alkalisch gemacht worden war, wobei vollkommene Entfärbung eintrat und sich nicht die geringste Spur eines Niederschlages bildete, so war irgendwelche Gefahr aus dieser Fehlerquelle nicht zu befürchten.

Aus der Menge des Jods wurde das Gewicht des Silbers berechnet, das sich genau mit ihm vereinigen mufste. Dieses Silber wurde ausgewogen und, wie bereits beschrieben, und in Salpetersäure gelöst. Die Lösung verdünnte man auf 1 $^0/_0$ und setzte sie langsam zu der bereits verdünnten Lösung von Ammoniumjodid in den Fällungskolben, schüttelte diesen eine Zeit lang und säuert dann die Lösung mit viel Salpetersäure an. Durch längeres Schütteln und darauf folgendes tagelanges Stehen wurde eine klare Flüssigkeit über dem Niederschlag erhalten. Je 25 ccm dieser Lösung wurden in die Nephelometerröhren hineinpipettiert und in einem Nephelometer[2] mit Kubikzentimeterportionen einer $^1/_{100}$ n. Lösung von Silbernitrat und Jodwasserstofflösung geprüft. Wenn ein Überschufs von Jod oder Silber vorhanden war, wurde das Fehlende des anderen Bestandteiles in der verbleibenden Flüssigkeit hinzugefügt durch Zusatz von Silberlösung oder Jodwasserstoff bis der genaue Endpunkt

[1] Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie 1, 557.
[2] Richards und Wells, *Amer. Chem. Journ.* **31**, 235.

erreicht war. Es war niemals erforderlich mehr als $^1/_{10}$ mg Jod oder Silber hinzuzufügen, so dafs die Flüssigkeiten, die dem Kolben für die Proben entnommen waren, vernachläfsigt werden konnten. Dieser Endpunkt ist sehr scharf bei Silber und reinem Jodid, denn Silberjodid ist so wenig löslich, dafs die zwei Nephelometerröhren fast vollkommen klar blieben. Ein Überschufs von $^1/_{10}$ mg Silber im Liter der Lösung kann leicht bestimmt werden. Dieses fast völlige Fehlen von Opaleszenz in den Nepholemeterröhren spricht sehr für die völlige Abwesenheit jeder Spur von Chlor oder Brom in dem Jod, denn Chlorsilber oder Bromsilber würden wegen ihrer gröfseren Löslichkeit weit deutlichere Niederschläge erzeugt haben.

Das spezifische Gewicht des Jods wurde zu 4.933[1] angenommen. Es betrug demnach für jedes scheinbare Gramm Jod die Vakuumkorrektion +0.000102 g.

Wie zu erwarten war, ist das Mittel dieser Reihe etwas höher als das der früheren und ohne Zweifel stellt es sehr angenähert das Atomgewicht des Jods dar. Nichtsdestoweniger wurde die Untersuchung noch nicht an diesem Punkte abgebrochen.

Atomgewicht von Jod.

Ag : J.

Nr. der Analyse	Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Gewicht des Jods im Vakuum in g	Atomgewicht des Jods
17	5.54444	6.52288	126.977
18	6.27838	7.38647	126 979
19	4.57992	5.38814	126.976
		Mittel:	126.977

III. Teil.

Das Verhältnis von Silberjodid zu Silberchlorid.

Bei jeder Atomgewichtsbestimmung ist es aufserordentlich wünschenswert, den gesuchten Wert durch Beziehungen zu möglichst vielen gut bekannten Atomgewichten zu finden. Die Methode, Silberjodid in einem Chlorstrom zu erhitzen, die bereits von Berzelius und Dumas sowie von Ladenburg angewandt worden war, ergibt das Verhältnis zwischen Jod und Chlor und schien fähig, ver-

[1] Ladenburg, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1256.

trauenswerte Resultate zu liefern; denn da die Silberhaloidverbindungen bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur schmelzen, so liegt die Möglichkeit, daſs Silberjodid durch Silberchlorid eingeschlossen wird, nicht vor, und die Reaktion muſs demnach vollständig verlaufen.

Zuerst wurde Silberjodid hergestellt durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des reinsten Ammoniumjodids (Probe I) mit einer Lösung von umkristallisiertem Silbernitrat. Es wurde hierbei ein Überschuſs von Ammoniumjodid benutzt. Der Niederschlag wurde mit einer 1 $^0/_0$ igen Salpetersäure gut gewaschen, sodann mit Wasser durchgespült und auf einem Goochtiegel gesammelt, wobei eine Scheibe Filtrierpapier an Stelle der Asbestschicht verwendet wurde. Hierdurch wurde die Verunreinigung des Materiales mit Asbestfasern vermieden. Das Silberjodid wurde sodann in einem Luftbad bei 100^0 wenigstens 8 Stunden lang getrocknet. Die Partien des Materials, die mit dem Filtrierpapier in Berührung gekommen waren, wurden nach Entfernung des letzteren mit einem reinen Messer fortgeschnitten. Demnächst wurde die Substanz in einen gewogenen, vor der Flamme durch einen sehr groſsen Tiegel geschützten Tiegel geschmolzen. Während dieses Schmelzens wurde eine geringe Menge des reinstens Jods auf die untere Seite eines zweiten Tiegeldeckels gelegt und dieser wurde benutzt statt des mit dem Tiegel gewogenen Deckels. Das Jod verdampfte sogleich und so wurde das Silberjodid in einer Atmosphäre von Joddampf geschmolzen. Schlieſslich entfernte man den Deckel, so daſs das ungebundene Jod aus dem Tiegel entweichen konnte, und schmolz das Salz im Tiegel bedeckt mit dem ursprünglichen Deckel weiter, bis mit Sicherheit alles überschüssige Jod entfernt war. Das in der Tat ein Überschuſs von Jod durch das Silberjodid nicht zurückgehalten wurde, zeigte sich bei einem Versuch mit 18 g Salz durch Wiedererhitzen des Salzes auf seinen Schmelzpunkt und nochmalige Wägung. Es fand nur ein Gewichtsverlust von 0.00003 g statt.

Nach dem Wägen des Silberjodids wurde es in einem Chlorstrom erhitzt. Erzeugt wurde dieses Gas durch Tropfen von konzentrierter Salzsäure auf Mangandioxyd. Reinigung und Trocknung erfolgte durch Wasser und durch eine 3 Fuſs lange Röhre, die mit schwefelsäurefeuchten Perlen beschickt war. Spuren von Brom oder Jod im Chlor konnten nicht schädlich wirken, und es ist unwahrscheinlich, daſs es Fluor enthielt. Um ein Herausspritzen des geschmolzenen Salzes aus dem Tiegel zu verhindern, wurde eine gelochte

Porzellanscheibe, die in halber Höhe in den Tiegel paſste, hineingesetzt. Diese Scheibe wurde immer mit dem Tiegel zusammen gewogen. Das Chlor wurde in den Tiegel eingeleitet durch ein kleines Hartglasrohr, das gerade durch das Loch im Deckel eines Rosetiegels hindurchging. Der Apparat zur Erzeugung von Chlor war vollständig aus Glas hergestellt, ausgenommen die Verbindung zwischen diesem Hartglasrohr und dem Trockenrohr. Das Chlor jedoch kam nicht in Berührung mit dem zum Dichten benutzten Gummischlauch, denn das Hartglasrohr ragte teleskopartig in das Trockenrohr hinein und die Verbindung war abgeschlossen durch konzentrierte Schwefelsäure. Um Verflüchtigung der Silbersalze zu vermeiden, wurde nur so stark erhitzt, daſs eben das Silberchlorid schmolz. Schon bei dieser Temperatur wurde das Jodid schnell zersetzt. Die Erhitzung im Chlor wurde noch eine Zeitlang fortgesetzt, nachdem die Farbe des Joddampfes verschwunden war. Hierauf wurde der Deckel des Rosetiegels durch einen gewöhnlichen Deckel ersetzt und das Chlorsilber mehrere Minuten lang im Schmelzen erhalten, wobei man den Deckel gelegentlich abnahm, um alles Chlor zu vertreiben, das ev. im geschmolzenen Salz sich aufgelöst haben könnte. Obgleich geschmolzenes Silberchlorid beim Abkühlen im Chlorgas dieses sehr merklich absorbiert, so ergab sich doch kein Beweis dafür, daſs in dem festen Salz Chlor zurückbleibe, wenn es kurze Zeit an der Luft erhitzt wird. Bei einem Versuch wurden 18 g des Salzes nach der gewöhnlichen Behandlung nochmals in Luft geschmolzen, wobei sich ein Gewichtsverlust von nur 0.00002 g ergab. Dies Chlorid gewann beim Schmelzen und Abkühlen in Chlor 5 mg.

Es zeigte sich bald, daſs ein Porzellantiegel bei der Benutzung zur Überführung von Jodsilber in Chlorsilber allmählich an Gewicht zunimmt. Beim ersten Versuch betrug diese Zunahme ungefähr 3 mg und bei mehreren folgenden Versuchen mit denselben Tiegeln erreichte die Gewichtszunahme fast 1 mg in jedem Falle. Diese Zunahme fand nicht statt, wenn der Tiegel allein in Chlor erhitzt wurde, auch nicht nach Vollendung der Reaktion, denn das Gewicht von Tiegel und Chlorsilber wurde sehr bald konstant. Wahrscheinlich war die Zunahme zum Teil zurückzuführen auf Lösung des Silbersalzes in der Glasur, wie sich durch schwache Färbung auf dem Boden des Tiegels zeigte. Möglicherweise jedoch war sie bedingt durch den Angriff der Glasur durch naszierendes Chlor und Jod, welches bei der Reaktion frei wurde, vielleicht unter Entwickelung von Sauerstoff. In jedem Falle bestand eine zu groſse Un-

sicherheit über das Gewicht des Tiegels am Ende des Versuches. Dementsprechend wurden nun Quarztiegel zu dem gleichen Zweck verwendet. Diese Tiegel verhielten sich ideal, denn sie blieben während der ganzen Operation vollkommen gewichtskonstant.

Es war nur notwendig, die Tiegel während des Festwerdens des geschmolzenen Salzes umzuwenden, damit das Salz in dünner Schicht auf den Seiten des Tiegels erstarrte. Wurde diese Vorsichtsmafsregel nicht beachtet, so sprang der Tiegel fast stets.

Nach dem ersten Wägen des Tiegels wurde er nochmals in Chlor eine Stunde lang erhitzt, sodann abgekühlt und gewogen. In keinem Falle fand ein gröfserer Gewichtsverlust als $^1/_{10}$ mg statt, ein Beweis dafür, dafs das Jod vollständig zersetzt und Silberchlorid nicht verflüchtigt war.

Vier Bestimmungen (Analysen 20—23) wurden in der angegebenen Weise mit Quarztiegeln ausgeführt. Zwei weitere Bestimmungen (Analysen 24 und 25) wurden durch Erhitzen von Jodsilber erst in einem Strom von Kohlendioxyd und Brom und dann in Chlorgas gemacht. Das Gewicht des Silberbromids wurde festgestellt; obgleich jedoch die Resultate für das Atomgewicht des Jods, die aus dem Bromidgewicht berechnet wurden, eng mit den nach den anderen Methoden erhaltenen übereinstimmten, so wurde doch wegen der Ungewifsheit über die Reinheit des Broms, diese Resultate nicht mit aufgenommen, und sie können erst Verwendung finden, wenn die Versuche wiederholt werden. Die einzige mögliche Verunreinigung im Brom, nämlich Chlor, würde das Endgewicht des Chlorsilbers nicht beeinflussen.

Als diese Versuche ausgeführt wurden, nahm man das Atomgewicht des Chlors zu 35.456 an; unter Benutzung dieses Wertes für Chlor ergab sich das Atomgewicht des Jods aus dem Verhältnis zwischen Jodsilber und Chlorsilber stets sehr nahe zu 126.96, was wesentlich niedriger ist, als die nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Resultate. Gleichzeitig aber fanden Richards und Wells bei der Atomgewichtsbestimmung des Natriums in diesem Laboratorium, dafs das Atomgewicht des Chlors in Wahrheit 35.467 beträgt.[1] In der folgenden Tabelle sind die Resultate auf dieser Basis berechnet.

Das spez. Gew. des Chlorsilbers wurde zu 5.62 angenommen.

---

[1] Richards und Wells haben seither gefunden, dafs dieser Wert wahrscheinlich noch höher ist als der hier angegebene. Diese Untersuchung wird bald veröffentlicht werden.

ein Wert, der neuerdings durch RICHARDS und STULL in diesem Laboratorium bestimmt ist. Dementsprechend beträgt die Vakuumkorrektion +0.000073 für jedes scheinbare Gramm Salz.

Atomgewicht des Jods.

Nr. der Analyse	Gew. d. Silberjodids im Vakuum in g	Gewicht d. Silberchlorids im Vakuum in g	Atomgewicht des Jods
20	9.26860	5.65787	126.980
21	6.72061	4.10259	126.974
22	11.31825	6.90912	126.977
23	10.07029	6.14754	126.969
24	13.65457	8.33538	126.975
25	17.35528	10.59457	126.973
		Mittel:	126.975

Aus dem Verhältnis Ag:AgI 126.973
„ „ „ Ag:I 126.977
Mittel aus allen drei Verhältnissen 126.975

Die gute Übereinstimmung des Mittels der letzten Reihe mit den Mittelwerten der zwei ersten Reihen lassen keinen Zweifel darüber, dafs das Atomgewicht des Jods dem schliefslichen Mittelwert aller drei Reihen 126.975 sehr nahe liegt. Beiläufig ist diese Übereinstimmung ein weiterer Beweis zu gunsten von RICHARDS und WELLS neuem Atomgewichtswert für Chlor 34.467. Weitere Untersuchungen sind im Gange, in der Absicht das Verhältnis zwischen Jod und Silberjodid zu bestimmen und das Verhältnis zwischen allen Halogenen, wie auf S. 30 beschrieben ist.

Bei der Diskussion der Bedeutung dieser Untersuchung für die Resultate früherer Arbeiten anderer Chemiker können die Versuche von MILLON über Silber- und Kaliumjodate[1] sowie von BERZELIUS[2] und DUMAS,[3] die Jodsilber in Chlorsilber verwandelten, aufser acht gelassen werden, da zu jener Zeit die quantitative Analyse sich noch in ihrer ersten Entwickelung befand. MARIGNACS Wert für das Atomgewicht des Jods 126.85, der aus der Titration gewogener Silbermengen mit Jodkalium[4] und aus der Synthese von Jodsilber

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **9** (1843), 400.
[2] *Ann. Chim. Phys.* [2] **40** (1829), 430.
[3] *Ann. Chem. Pharm.* **113** (1860), 28.
[4] BERZELIUS, Lehrbuch, 5. Aufl., **3**, 1196.

aus gewogenen Mengen Silber abgeleitet war, kann gedeutet werden aus der Annahme, daſs das bei den Versuchen verwendete Jod nicht rein war. STAS niedrigen Wert 126.85[1] kann man nur schwierig erklären. Sein Jod wurde nach zwei verschiedenen Methoden gereinigt, nämlich durch einmaliges Fällen oder Destillieren des Jods aus einer starken Lösung von Kaliumjodid und durch Fällung von Jodstickstoff. Eine dritte Probe wurde nach beiden Methoden gereinigt. Da das nach einer der beiden Methoden gereinigte Material identische Resultate gab mit dem nach beiden Methoden gereinigten Material, so ist es nicht zu verstehen, daſs eine von beiden Methoden ohne Wirkung gewesen sein soll. Verunreinigungen des Silbers oder Verluste an Jodsilber sind wahrscheinlich nicht Ursachen der mangelnden Übereinstimmung, denn das Gewicht des gewonnenen Jodsilbers war der Summe der angewandten Mengen Silber und Jod gleich. RICHARDS und WELLS haben jedoch neuerdings gezeigt, daſs auch STAS nicht unfehlbar war und in der Tat ernsthafte Fehler begehen konnte, so daſs sein Wert für das Atomgewicht des Natriums 0.2 °/₀ zu hoch und der für das Atomgewicht des Chlors 0.03 °/₀ zu niedrig war, so daſs es nicht überraschen kann zu finden, daſs auch hier seine Untersuchung in einer bisher noch nicht aufgeklärten Einzelheit fehlerhaft war.

LADENBURGS Resultat wird, bei Berechnung aus dem wahren Werte des Atomgewichts von Chlor, 126.978, was sehr gut mit dem in dieser Abhandlung abgeleiteten Werte übereinstimmt. Seine Bestimmungen wurden durch mehrere kleine Fehler beeinfluſst, so daſs die genaue Übereinstimmung wohl mehr das Resultat eines Zufalles ist. Zunächst gewinnt ein Porzellantiegel, wie oben ausgeführt ist, an Gewicht bei der Umwandlung von Jodsilber in Chlorsilber, so daſs das Gewicht des Chlorsilbers etwas unsicher ist. Weiterhin schmolz LADENBURG sein Silberjodid nicht vor dem Wägen. Obgleich nun STAS sagt, das Silberjodid ohne Schmelzen vollkommen getrocknet werden kann, zeigen seine Versuche doch einen Gewichtsverlust von 0.002 °/₀ beim Schmelzen, während der mittlere Verlust beim Schmelzen, wie auf S. 23 angegeben ist, 0.004 °/₀ beträgt. Überdies konnte man nach LADENBURGS Methode zur Reinigung des Jodsilbers durch Waschen des Niederschlages mit Ammoniak kaum erwarten, die letzten Spuren von Chlorsilber und Silbercyanid zu

[1] *Oeuvres compl.* 1, 548.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 2275.

entfernen, die vom Niederschlage eingeschlossen sind. Diese Fehler sind alle so gering, dafs sie die zweite Dezimale nicht beeinflussen. Indessen zeigen die Untersuchungen von LADENBURG, SCOTT[1] und KÖTHNER und AUER alle, dafs das Atomgewicht des Jods zweifellos viel höher ist, als man bisher angenommen hat.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind folgende:

1. Das Atomgewicht des Jods ergibt sich zu 126.975 (O = 16.000).

2. RICHARDS und WELLS Wert für das Atomgewicht des Chlors 35.467 wird bestätigt.

3. Die Existenz eines Elementes der Familie der Halogene von höherem Atomgewicht als Jod erwies sich als unwahrscheinlich.

4. Das spezifische Gewicht von reinem, geschmolzenem Jodsilber wurde zu 5.674 gefunden bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°.

Dem „Cyrus M. WARREN Fund for Research in Harvard University" bin ich für die bei dieser Untersuchung erforderlichen Platingeräte, die Quarztiegel und die Wage zu Dank verpflichtet.

[1] *Proc. Chem. Soc.* 18, 112.

Chem. Laboratory of Harvard College, Cambridge, Mass., 6. August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1904.

Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate.

II. Mitteilung.[1]

Von

ARTHUR ROSENHEIM und WALTER LEVY.

1. Isomerien bei den Alkylphosphitplatochloriden.

In der vorigen Mitteilung über denselben Gegenstand war von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM nachgewiesen worden, dafs das Phosphorchlorürplatochlorid und Diphosphorchlorürplatochlorid und ihre Derivate nicht, wie SCHÜTZENBERGER angenommen hatte, Verbindungen fünfwertigen Phosphors mit vierwertigem Platin sind, sondern sich wie Analoga der Platosammine verhalten. Dieser Nachweis gelang dadurch, dafs erstens neue Verbindungen fünfwertigen Phosphors mit vierwertigem Platin aufgefunden wurden, die sich von den Verbindungen SCHÜTZENBERGERS fundamental unterschieden, und dafs zweitens gezeigt werden konnte, dafs sowohl $[PCl_3PtCl_2]$ wie $[(PCl_3)_2PtCl_2)]$ den Gesetzen der WERNERschen Koordinationshypothese folgten, wie die Metallammoniake. $\left[Pt\begin{smallmatrix}(PCl_3)_2\\ Cl_2\end{smallmatrix}\right]$ erwies sich als ein Anologon des Platosamminchlorids $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\ Cl_2\end{smallmatrix}\right]$, während Phosphorchlorürplatochlorid die doppelte Molekularformel $\left[\begin{matrix}Pt\begin{smallmatrix}(PCl_3)\\ Cl_2\end{smallmatrix}\\ |\\ Pt\begin{smallmatrix}Cl_2\\ (PCl_3)\end{smallmatrix}\end{matrix}\right]$ zeigte und ein Analogon bei den Platosamminen bisher nicht besitzt.

Zur weiteren Stütze dieser Analogie war es nun notwendig, hier Isomerien aufzusuchen, die den bei den Platinammoniakverbindungen bekannten und aus der Koordinationshypothese zu folgernden Fällen entsprachen. Die bekanntesten und am besten zugänglichen

[1] I. Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* 37, 394.



Isomeren der Platosammine sind das Platosamminchlorid und das Platosemidiamminchlorid, denen nach der Koordinationslehre die folgenden Formeln zuzuschreiben sind:

$$\begin{bmatrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{bmatrix} \text{ bezw. } \begin{bmatrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{bmatrix}.$$

Es waren demgemäfs analoge Isomere hier zunächst bei den Derivaten des Diphosphorchlorürplatochlorids aufzusuchen; doch scheiterten alle Versuche neben den beständigen Körpern dieser Reihe, die wohl dem Platosamminchloride entsprechen, eine unbeständigere Form zu isolieren. Dagegen gelangt man leicht zum Ziele, wenn man von der Reihe des Phosphorchlorürplatochlorids $[(PCl_3)PtCl_2]_2$ ausgeht.

Läfst man auf eine konzentrierte alkoholische Lösung eines Esters dieser Reihe etwa $[P(OC_2H_5)_3PtCl_2]_2$ unter Eiskühlung organische Basen, Anilin, Toluidin oder Pyridin einwirken, so scheiden sich sofort schöne tiefgelbe Kristalle in grofser Ausbeute ab. Die Menge dieser Kristalle nimmt bei zunehmender Wärme des Reaktionsgemisches ab und verschwindet, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, ganz. Statt dessen kristallisieren dann aus der alkoholischen Lösung weifse seidenglänzende Nadeln aus. Diese beiden Reihen von Verbindungen erwiesen sich als die gesuchten Isomeren. Eingehender untersucht wurde das Verhalten dieser Isomeren bei den Anilinverbindungen.

Die Einwirkung von Anilin auf den Platinchlorürphosphorigsäureester kann sich sowohl in alkoholischer wie in Benzollösung vollziehen. Beide Lösungsmittel lösen den Ester schon in der Kälte mit gelber Farbe. Setzt man nun zu einer konzentrierten und in Eis gekühlten Lösung langsam Anilin zu, so beobachtet man eine allmähliche Entfärbung, bis der Ton grünlichgelb geworden ist; es scheiden sich dann sofort die schönen Kristalle der gelben Verbindung ab, die man aus der Lösung entfernen, mit wenig Alkohol waschen und über Schwefelsäure trocknen mufs. Aus dem Filtrate erhält man dann nach kurzer Zeit eine geringe Abscheidung des weifsen, in langen seidenähnlichen Nadeln kristallisierenden Körpers, den man durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol völlig reinigt.

Die Analysen[1] dieser beiden Isomeren führten zu der Formel:

---

[1] Analyse dieser Substanzen vergl. I. Mitteilung (l. c.) S. 395. Grofse Schwierigkeiten bereitete hier nur die Stickstoffbestimmung, da bei der Anwendung der Dumasschen Methode stets grofse Mengen Chloräthyl unverbrannt entwichen und dadurch viel zu hohe Werte erhalten wurden. Es wurde deshalb, wo irgend angängig, die Kjeldahlsche Methode benutzt.

$$\left[\begin{matrix} Cl_2 \\ PtP(OC_2H_5)_3 \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix}\right]$$

und ergaben die folgenden Werte.

1. Die gelbe Verbindung:

Berechnet für $PtPCl_2C_{12}H_{12}NO_3$:		Gefunden:		
Pt:	36.54	37.11	36.72	36.39 %.
Cl:	13.66	13.39	13.46	— „
P:	5.96	5.16	6.43	— „
C:	27.69	27.59	27.27	27.38 „
H:	4.23	4.39	4.47	4.43 „
N:	2.69	2.91	—	— „

2. Die weifse Verbindung:

Berechnet für $PtCl_2C_{12}H_{12}NO_3$:		Gefunden:		
Pt:	36.54	36.84	37.22	37.13 %.
Cl:	13.66	13.48	13.24	13.70 „
P:	5.96	6.08	5.84	— „
N:	2.69	2.77	2.70	— „
C:	27.69	26.82	26.91	— „
H:	4.23	4.39	4.45	— „

Die Entstehung dieser beiden Isomeren ist von der Temperatur abhängig; in der Kälte bei genügender Kühlung entsteht vorwiegend die gelbe Verbindung; bei höherer Temperatur in zunehmendem Mafse die weifse. Dies wird durch folgende Versuchsreihe belegt: es wurden bei steigender Temperatur je 2 g $[PtCl_2P(OC_2H_5)_3]_2$ in je 2 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit je 1 ccm Anilin gelöst in 1 ccm Alkohol versetzt und jedesmal die Ausbeute an dem gelben Isomeren bestimmt; die theoretische Ausbeute betrug 2.4 g:

bei —12 bis +7° war die Ausbeute 2.1 g an gelbem Salze
„ 18 „ 37° „ „ „ 1.9 „ „ „ „
„ 50° „ „ „ 1.0 „ „ „ „
„ 78° „ „ „ 0 „ „ „ „

Aus den Filtraten dieser Versuche wurde das weifse Salz isoliert. Demgemäfs erhält man ausschliefslich das weifse Isomere,

wenn man zu einer siedenden alkoholischen Lösung des Esters $[PtCl_2P(OC_2H_5)_3]_2$ Anilin hinzusetzt. Die erkaltete Lösung erstarrt bei geeigneter Konzentration vollständig zu einem weifsen Kristallbrei. Man erhält daher auch bei Versuchen, die gelbe Verbindung umzukristallisieren, ausschliefslich das weifse Isomere.

Ferner wird durch Schmelzen die gelbe, offenbar instabile Verbindung in die weifse, stabilere übergeführt. Das gelbe Salz schmilzt bei 108°, um sofort wieder zu dem weifsen zu erstarren, das dann erst bei 147° schmilzt. Auch durch längeres Liegen an der Luft oder Reiben mit einem Glasstab wird die gelbe Verbindung weifs. Dagegen konnte in keinem Falle ein Übergang der weifsen Verbindung in die gelbe beobachtet werden. Beide Körper sind in Wasser absolut unlöslich, ebenso in den meisten organischen Lösungsmitteln. In kaltem Alkohol löst sich die gelbe in geringer Menge, während die weifse von Alkohol, Benzol und Äthylenbromid nur in der Siedehitze aufgenommen wird.

Nach diesem Verhalten sind diesen beiden Isomeren mit ziemlicher Sicherheit die folgenden den Platosamminen analoge Koordinationsformeln zuzuerteilen:

Die gelbe instabile Verbindung ist dem Platosemidiamminchlorid analog das Cistriäthylphosphitanilinplatochlorid

$$\left[{}^{Cl}_{Cl}Pt{}^{P(OC_2H_5)_3}_{C_6H_5NH_2}\right].$$

Die weifse stabile Verbindung entspricht dem Platosamminchlorid als Transtriäthylphosphitanilinplatochlorid

$$\left[{}^{P(OC_2H_5)_3}_{Cl}Pt{}^{Cl}_{C_6H_5NH_2}\right].$$

Beide Verbindungen müfsten hiernach Nichtelektrolyte sein, doch liefs sich dies in wässeriger Lösung wegen ihrer Unlöslichkeit experimentell nicht beweisen; in alkoholischer Lösung ist das Chlor in ihnen **nicht** ionisiert.

Die analogen beiden Verbindungen wurden bei Einwirkung von Toluidin und von Pyridin auf Triäthylphosphitplatochlorid erhalten; doch wurden nur die beiden Pyridinverbindungen eingehender untersucht. Hier führten die Analysen zu der Formel

$$\left[\begin{matrix} Cl_2 \\ PtP(OC_2H_5)_3 \\ C_5H_5N \end{matrix}\right].$$

Berechnet für $PtPCl_2C_{11}H_{20}NO_3$:		Gefunden:	
		gelbes Salz	weifses Salz
Pt:	37.55	37.10	37.55 %.
Cl:	14.03	13.86	13.79 „
P:	6.13	5.69	6.20 „
C:	26.09	25.80	25.70 „
H:	3.95	4.49	4.28 „

Auch hier sind beide Verbindungen sehr schön kristallisiert; ihre Eigenschaften entsprechen so vollständig den beschriebenen Anilinverbindungen, dafs nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht.

Es dürfte nicht zweifelhaft sein, dafs sich noch zahlreiche Verbindungen, die diesen beiden isomeren Reihen angehören, werden darstellen lassen.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Trialkysphosphitplatochlorid führt nun merkwürdigerweise zu einer ganz anderen Klasse von Verbindungen, als die Einwirkung der organischen Basen.

Leitet man in eine Lösung des Triäthylphosphitplatochlorids in trocknem Benzol längere Zeit einen Strom trockenen Ammoniaks, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung allmählich, wird trübe und scheidet endlich einen reichlichen weifsen, sehr voluminösen Niederschlag ab, der sich nur schwer filtrieren läfst. Er löst sich leicht in Alkohol und in Wasser und läfst sich aus ersterem Lösungsmittel umkristallisieren.

Während die oben beschriebenen Verbindungen auf je ein Atom Platin ein Molekül der organischen Base enthalten, ergab hier die Analyse die Anwesenheit von je zwei Molekülen Ammoniak. Sie führte zu der empirischen Formel:

$$\left[\begin{matrix} Cl_2 \\ Pt(NH_3)_2 \\ P(OC_2H_5)_3 \end{matrix}\right].$$

Berechnet für $PtCl_2PC_6H_{21}N_2O_3$:		Gefunden.
Pt:	41.82	41.68 %.
Cl:	15.22	15.06 „
P:	6.66	6.26 „
C:	15.46	15.09 „
H:	4.54	4.79 „
NH_3:	7.30	7.19 „

Diese Resultate stimmen mit den Beobachtungen SCHÜTZENBERGERS, der dieselbe Verbindung dargestellt hat, vollständig überein.

Während nun die Verbindungen organischer Basen, in Wasser vollständig unlöslich, sich wie Nichtelektrolyte verhalten und in ihrer Zusammensetzung der Koordinationshypothese sich einordnen, verhält sich diese, sehr leicht in Wasser lösliche Verbindung wie ein starker Elektrolyt. Es war zunächst daher die Möglichkeit zu erwägen, dafs sie als das Chlorid eines einwertigen Kations aufzufassen sei, nach der Formel $\left[\begin{matrix} Cl \\ Pt(NH_3)_2 \\ P(OC_2H_5)_3 \end{matrix}\right] Cl$ und dafs mithin eines der in ihr enthaltenen Chloratome ionisiert sei.

Die folgenden analytischen Versuche zeigten jedoch, dafs entgegen dieser Annahme beide Chloratome ionisiert waren. Es wurde zu dieser Bestimmung das Salz in Eiswasser gelöst und sofort der Chlorgehalt durch Titration nach MOHR festgestellt in der Erwartung, dafs auf diese Weise nur das primär ionisierte Chlor bestimmbar würde. Die folgenden Resultate zeigen jedoch, dafs sämtliches Chlor ionisiert ist.

Berechnet für:		Gefunden:	
Cl	Cl_2		
7.61	15.23	15.08	14.42 %.

Zu demselben Ergebnis führten die Versuche, das ionisierte Chlor durch andere mehrwertige Anionen zu ersetzen. Gut kristallisierende Salze wurden bei diesen Versuchen mit den einfachen Mineralsäuren bisher nicht erhalten — bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Ammoniakverbindung wurde alle Salzsäure ausgetrieben und eine geringe Menge eines kristallisierenden Körpers erhalten; doch genügte diese nicht zur Analyse — dagegen wurden mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure ausgezeichnete Resultate erhalten. Wurde zur wässerigen Lösung des Chlorids H_2PtCl_6 zugesetzt, so schied sich in fast quantitativer Ausbeute ein in schönen gelben, dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen Nadeln kristallisierender Körper ab. Diese Verbindung mufste nun, wenn obige Annahme richtig war und ein einwertiges Kation vorlag, die Zusammensetzung

$$\left[\begin{matrix} Cl \\ Pt(NH_3)_2 \\ P(OC_2H_5)_3 \end{matrix}\right]_2 PtCl_6$$

haben. Die folgende Analyse ergab aber mit unzweifelhafter Deutlichkeit, dafs das komplexe Kation zweiwertig ist und führte demgemäfs zu der Formel

$$\left[Pt{(NH_3)_2 \atop P(OC_2H_5)_3}\right]PtCl_6.$$

	Berechnet für		Gefunden:
	$Pt_3Cl_8P_2C_{12}H_{42}N_4O_6$:	$Pt_2Cl_6PC_6H_{21}N_2O_3$:	
Pt:	50.04	48.70	48.12 %
Cl:	24.26	26.50	26.33 „
P:	5.33	3.87	3.86 „

Aus diesen Tatsachen mufs man nur folgern, dafs auch das Chlorid mindestens ein zweiwertiges complexes Kation enthält und daher folgendermafsen zu formulieren ist:

$$\left[Pt{(NH_3)_2 \atop P(OC_2H_5)_3}\right]Cl_2.$$

In dieser Formel ist nun aber wiederum die Koordinationszahl des zweiwertigen Platinatoms nicht befriedigend, da im komplexen Kation nur drei Atomgruppen mit dem Platin vereinigt sind. Es ist daher mehr wie wahrscheinlich, dafs diese Verbindung ebenso wie ihre Muttersubstanz $\left[Pt{Cl_2 \atop P(OC_2H_5)_3}\right]_2$, für welche die Molekularformel in der I. Mitteilung experimentell scharf bewiesen ist, bimolekular ist und daher als das Chlorid eines vierwertigen Kations anzusprechen ist:

$$\left[Pt{(NH_3)_2 \atop P(OC_2H_5)_3}\right]_2Cl_4.$$

Zum Beweise dieser Formel konnten naturgemäfs bei den complizierten Dissoziationsverhältnissen der Verbindung Molekulargewichtsbestimmungen nicht dienen. Zudem bewiesen die folgenden Leitfähigkeitsmessungen, dafs die elektrolytische Dissociation vollständig anormal verläuft und offenbar sehr schnell hydrolytische Zersetzung eintritt. Die Werte beziehen sich auf molekularnormale Lösungen der Verbindung, die angefertigt waren unter Annahme der monomolekularen Formel $[Pt(NH_3)_2P(OC_2H_5)_3]Cl_2$.

$t = 25^0$

v:	32	64	128	256	512
μ:	155.9	160.8	160.4	160.0	162.3.

Die Konstanz und die anfängliche Höhe dieser Werte für μ ist nur verständlich, wenn man annimmt, dafs sie auf die Bildung der durch Hydrolyse entstandenen freien Salzsäure zurückzuführen sind. Tatsächlich zeigen nun wässerige Lösungen der Verbindungen gegen alle Indikatoren sofort eine, mit der Zeit noch etwas zunehmende, stark saure Reaktion.

Das Verhalten der Ammine und des Ammoniaks gegen Alkylphosphitplatochlorid unterscheidet sich also folgendermafsen:

1. Organische Ammine spalten die bimolekulare Verbindung $\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_2\\P(OAlk)_3\end{smallmatrix}\right]_2$ in zwei monomolekulare Moleküle $\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_2\\P(OAlk)_3\\AlkNH_2\end{smallmatrix}\right]$ ohne die Funktion einer der im Komplex enthaltenen Gruppen zu ändern.

2. Ammoniak tritt in die bimolekulare Verbindung $\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_2\\P(OAlk)_3\end{smallmatrix}\right]_2$ an Stelle des Chlors ein und veranlafst dadurch die Ionisierung desselben.

Hypothesen über den Grund dieses verschiedenartigen Verhaltens aufzusuchen, erscheint uns müssig.

Ganz analog verhält sich übrigens das Ammoniak gegen Diphosphorigsäureesterplatochlorid. Löst man die Verbindung $\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_2\\(P(OCH_3)_3)_2\end{smallmatrix}\right]$ in wässerigem Ammoniak, so erhält man beim Stehen über Schwefelsäure weifse, sehr leicht in Wasser lösliche Kristalle der Verbindung

$$\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(P(OCH_3)_3)_2\end{smallmatrix}\right]Cl_2.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt:	35.58	35.53 %
Cl:	12.96	13.25 „
P:	11.31	11.14 „
NH_3	6.21	6.93 „

Auch hier sind beide Chloratome ionisiert und durch Ammoniak aus dem Komplexe verdrängt.

Versuche, die unternommen wurden, um bei den Diphosphorigsäureesterplatochloriden $\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_2\\(P(OAlk)_3)_2\end{smallmatrix}\right]$ Cis- und Transisomerien

aufzufinden, die den oben beschriebenen entsprechen mufsten, verliefen, wie schon anfangs erwähnt, resultatlos. Theoretisch müssen diese Isomere existieren, ihre praktische Auffindung scheiterte möglicherweise an der aufserordentlich grofsen Löslichkeit der meisten dieser Verbindungen in allen anwendbaren Lösungsmitteln.

Um eine möglichst schwer lösliche Verbindung dieser Gruppe zu erhalten, wurde das bisher noch unbekannte Diphosphorigsäurephenylesterplatochlorid dargestellt. Durch Einwirkung von Triphenylphosphit auf Platochlorid und Umkristallisation aus heifsem Alkohol wurde die Substanz in schönen weisen Kristallen erhalten. Sm. 155°. Die Analyse führte zu der Formel

$$\left[Pt{}^{Cl_2}_{(P(OC_6H_5)_3)_2}\right].$$

Berechnet:		Gefunden:
Pt:	22.01	22.05 22.08 %
Cl:	8.01	8.22 %
P:	7.00	7.53 „
C:	48.76	48.62 „
H:	3.38	3.77 „

Trotzdem diese Substanz nun in Alkohol schwer löslich war, konnten sichere Beweise für die Existenz zweier Isomeren auch hier bisher nicht gefunden werden.

2. Platinphosphorbromverbindungen.

Um die bei den Platinphosphorchlorverbindungen gemachten Beobachtungen noch weiter zu bestätigen, und vor allem um die Analogie dieser Stoffe mit den Platosamminen weiter zu verfolgen, wurden einige der bisher noch unbekannten Einwirkungsprodukte von Phosphorpentabromid auf Platin dargestellt und ihre Derivate untersucht.

Ebenso wie Phosphorpentachlorid reagiert das Pentabromid mit Platinmoor, nur ist die Ausbeute an dem entstehenden Produkte wegen der geringeren Beständigkeit des Pentabromids weniger quantitativ. Erwärmte man in einem kurzen Rohre aus dickem, schwer schmelzbaren Glase äquimolekulare Mengen von Platin und Phosphorbromid, so trat eine starke Bromwasserstoff- und Bromentwicklung ein; bei ungefähr 170° schmilzt die Masse und bei 212°

siedet sie. Hat man eine halbe Stunde auf ca. 200° erhitzt, so ist die Einwirkung beendet, und die Masse ist dann rotbraun, bisweilen durch unverändertes Platin etwas dunkler gefärbt. Darauf läfst man das Platin in der Schmelze möglichst absitzen und giefst noch flüssig in eine Porzellanschale oder zwecks Analyse direkt in ein Wägeglas ab. Da sich nämlich das Bromid nicht analog dem Chlorid in Benzol löst, und sich ebensowenig aus Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren läfst, ist eine weitere Reinigung unmöglich

$$\left[Pt^{Br_2}_{(PBr_3)}\right]_2.$$

Berechnet:		Gefunden:
Pt:	31.16	31.21 %
Br:	63.89	61.90 „
P:	4.95	4.54 „

Man erhält dieselbe Verbindung etwas weniger rein auch direkt aus den Komponenten, wenn man Platinbromür mit äquimolekularen Mengen Phosphortribromid im Schiefsrohr drei Stunden lang auf 200° erhitzt. In der dunklen Masse des unveränderten Platinbromürs liegen die rotbraunen Kristalle der Verbindung eingebettet.

Zur Darstellung von Diphosphorbromürplatobromid wurde die nach der oben geschilderten Methode erhaltene Schmelze von Phosphorbromürplatobromid, fein gepulvert und in einem Rundkölbchen mit einem Überschusse von Phosphorbromür unter Rückflufskühlung ohne Anwendung eines Lösungsmittels erhitzt. Die rotbraune Masse wird, ohne sich zu lösen, allmählich braun, dann heller und sobald sie dauernd eine hellgelbe Farbe angenommen hat, wird die Reaktion unterbrochen. Die Substanz wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen; sie raucht auch im trockenen Zustande stark an der Luft, und mufs daher sehr schnell analysiert werden.

$$\left[Pt^{Br_2}_{(PBr_3)_2}\right].$$

Berechnet:		Gefunden:[1]
Pt:	21.74	23.43 %
Br:	71.35	68.15 „
P:	6.91	8.68 „

[1] Die unbefriedigenden Analysenwerte sind bei der Unmöglichkeit die Substanz zu reinigen leicht erklärlich.

Sehr eigenartig und abweichend von den bisher beobachteten Erscheinungen verläuft die Einwirkung von Methylalkohol auf Phosphorbromürplatobromid. Die Reaktion ist so stürmisch, dafs unter Eiskühlung gearbeitet werden mufs; die Lösung wird unter Abscheidung geringer Mengen Platin farblos und es kristallisieren dann sofort weifse durchsichtige Plättchen aus, die aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert bei 136° schmelzen.

Während man nun hätte erwarten sollen, dafs durch Einwirkung von Methylalkohol auf $\left[Pt{Br_2 \atop PBr_3}\right]_2$ die dem gelben Ester $\left[Pt{Cl_2 \atop P(OCH_3)_3}\right]_2$ analoge Bromverbindung entstehen sollte, hatte sich hier eine Ester der Diphosphorbromürplatobromidreihe gebildet. Dieses Resultat stimmt mit einer früher nebenbei gemachten Beobachtung (I. Mitteilung, S. 402, Fufsnote) überein, nur dafs damals infolge einer falschen Brombestimmung die Formel irrtümlich ausgelegt wurde.

$$\left[Pt{Br_2 \atop (P(OCH_3)_3)_2}\right].$$

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.[1]
Pt:	32.32	32.49	32.63 32.73 %
Br:	26.53	26.04 26.56	—
P:	10.28	9.94	10.51 %
C:	11.65	11.56	12.13 „
H:	2.91	2.56	3.14 „

Bestätigt wurde die Richtigkeit dieser Analysen dadurch, dafs derselbe, bei 136° schmelzende Stoff, durch Einwirkung von Methylalkohol auf Diphosphorbromürplatobromid erhalten wurde, wobei er ohne Abscheidung von Platin entsteht.

Für dieses merkwürdige Verhalten des Methylalkohols bei dieser Reaktion fehlt eine Erklärung um so mehr, als die Einwirkung von Äthylalkohol offenbar ganz normal verläuft. Man erhält hier als Einwirkungsprodukt auf Phosphorbromürplatobromid eine tiefgelbe Lösung, aus der durch Wasser ein gelbes nicht kristallisierendes Öl ausfällt. Dieses Öl ist offenbar das Triäthylphosphitplatobromid

[1] *Z. anorg. Chem.* 37, 402.

$\left[Pt{Br_2 \atop P(OC_2H_5)_3}\right]_2$, denn setzt man hierzu Anilin, so erhält man ganz analog, wie bei der Einwirkung von Anilin auf die entsprechende Chlorverbindung zwei Isomere, eine tiefgelbe und eine weifse Verbindung. Die Analyse erwies die Richtigkeit dieser Annahme; weiter wurde diese Reaktion bei der vollständigen Analogie der Erscheinungen nicht untersucht.

$$\left[Pt \begin{matrix} Br_2 \\ P(OC_2H_5)_3 \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix}\right].$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt:	31.76	30.55 %
Br:	26.01	27.80 „
P:	5.04	4.12 „

Auch die Einwirkung von Halogenen auf diese Platinbromphosphorverbindungen verlief, wie es für die analogen Chlorverbindungen in der I. Mitteilung nachgewiesen ist, unter Übergang des Phosphors in die Fünfwertigkeit und des Platins in die Vierwertigkeit.

Die Verbindung $\left[Pt{Br_2 \atop (P(OCH_3)_3)_2}\right]$ wurde in ganz trockenem Benzol suspendiert und eine Lösung von Brom in Benzol hinzugefügt. Es schied sich direkt ein orangeroter Körper ab, der im Gegensatz zu den Additionsprodukten des Platinchlorürmonophosphorigsäureesters luftbeständig ist und daher abfiltriert und mit Benzol gewaschen werden konnte. Er schmilzt bei 155° unter Platinabscheidung und Bromentwickelung. Seine Analyse ergab die erwartete Formel:

$$\left[Pt{Br_4 \atop (OP(OC_2H_3)_3)_2}\right].$$

	Berechnet für: $\left[Pt{Br_4 \atop (P(OC_2H_5)_3)_2}\right]$	$\left[Pt{Br_4 \atop (OP(OC_2H_5)_3)_2}\right]$	Gefunden:
Pt:	25.56	24.53	24.23 %
Br:	41.94	40.25	39.94 „
P:	8.13	7.97	8.16 „
C:	9.44	9.06	9.45 „
H:	2.36	2.26	2.45 „
O:	12.59	16.11	15.77 „

Die wichtigsten der aus dem Verhalten der Phosphorchlorürplatochloridverbindungen gezogenen Folgerungen finden also durch diese Beobachtungen bei den analogen Bromverbindungen ihre volle Bestätigung.

3. Phosphorchlorürdiplatochlorid.

Neben den beiden zuerst von SCHÜTZENBERGER beschriebenen Verbindungen $PtCl_2(PCl_3)$ und $PtCl_2(PCl_3)_2$ will COCHIN[1] noch eine dritte $(PtCl_2)_2PCl_3$ erhalten haben. Er fügte zur Darstellung der Verbindung zu einer Schmelze von $PtCl_2(PCl_3)$ Platinchlorür hinzu, dabei sollte sich die Temperatur steigern und die erstarrte Schmelze in Alkohol gelöst eine tiefrote Lösung geben, aus der direkt nichts auskristallisierte, dagegen auf Zusatz von Anilin zuerst $PtCl_2(C_6H_5NH_2)_2$, später $PtCl_2P(OC_2H_5)_3C_6H_5NH_2$ sich ausschied.

Nachdem nun im vorstehenden die vollständige Analogie der Phosphorhalogenplatoverbindungen mit den Platosamminen nachgewiesen war, mufste die Existenz einer derartigen Verbindung mehr als zweifelhaft erscheinen. Da in diesen Verbindungen Phosphortrihalogenid dem Ammoniak in den Platosamminen entspricht, so hätte wohl im Komplexe die Zahl der Phosphorhalogenidmoleküle, berechnet auf ein Atom Platin, für zweiwertiges Platin auf vier, für vierwertiges auf sechs steigen können, wie man nach der Koordinationshypothese theoretisch folgern konnte; dafs aber die Anzahl der Platinatome die der Phosphorhalogenmoleküle im Komplexe übersteigen würde, war sehr unwahrscheinlich.

Eine Kontrolle der Angabe von COCHIN bestätigte diese Annahme. Weder konnte beim Zusatz von Platinchlorür zur Schmelze von $[PtCl_2(PCl_3)]_2$ eine Temperaturerhöhung wahrgenommen werden, noch erhielt man durch Lösen der erstarrten Masse, die freilich ein einheitliches Aussehen hatte, eine klare Lösung, sondern es blieb Platinchlorür zurück und es kristallisierte aus dem Filtrat nach längerem Stehen der gelbe Elster $[PtCl_2P(OC_2H_5)_3]_2$ aus. Man kann also hieraus folgern, dafs die Verbindung $(PtCl_2)_2PCl_3$ nicht existiert und aus der Literatur zu streichen ist.

4. Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung von organischen Aminen auf Phosphorigsäureesterplatochlorid erhält man zwei Reihen isomerer Verbindungen

[1] *Bull. Soc. Chim.* [2] 31, 499.

der Zusammensetzung $\left[Pt \begin{matrix} Cl_2 \\ P(OAlk)_3 \\ RNH_2 \end{matrix}\right]$. Die stabile Reihe entspricht in ihrer Konstitution wahrscheinlich dem Platosamminchlorid, die labile dem Platosemidiamminchlorid.

2. Ammoniak gibt bei der Einwirkung auf $\left[Pt\begin{matrix} Cl_2 \\ P(OC_2H_5)_3 \end{matrix}\right]_2$ eine Verbindung, die sich von den vorigen durchaus unterscheidet und als das Chlorid eines komplexen vierwertigen Kations aufzufassen ist $\left[Pt\begin{matrix} (NH_3)_2 \\ P(OC_2H_5)_3 \end{matrix}\right]_2 Cl_4$.

3. Die Phosphorbromürplatobromverbindungen verhalten sich in den wichtigsten Reaktionen ganz analog wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

4. Das von Cochin beschriebene Phosphorchlorürdiplatochlorid existiert nicht.

Diese Ergebnisse verdienen ein besonderes Interesse deshalb, weil durch sie experimentell der Nachweis geführt ist, dafs ganz heterogene Stoffe wie Phosphorhalogenverbindungen und Säureester vollständig analog in komplexen Ionen sich verhalten wie Ammoniak, Ammine und die ihnen verwandten Stoffe, eine Forderung, die theoretisch durch die Koordinationslehre schon längst gestellt ist.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 20. Oktober 1904

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1904.

Beiträge zur Kenntnis der Silikate V.

Von

Eduard Jordis und E. H. Kanter.

Mit 1 Figur im Text.

Reaktion zwischen Kalkwasser und fester Kieselsäure in 1 mol. Chlorcalciumlösung.

In unserer letzten Mitteilung[1] hatten wir Versuche besprochen, bei denen Kalkwasser einmal allein, einmal bei Gegenwart von Calciumionen auf Kieselsäurehydrat von der Konstitution $SiO_2.H_2O = H_2SiO_3$ hatte einwirken können. Dabei schien die Kochzeit einen Einflufs auszuüben, den wir nun näher untersucht haben.

Zu dem Zwecke wurden 5 Kolben mit je 1.5 gr eines Kahlbaumschen Kieselsäurehydrats beschickt, das 23.75 % Wasser ($= SiO_2 . 1.31 H_2O$) enthielt; auf Eisen wurde nicht geprüft. In jeden der Kolben wurden dann gleiche Mengen titrierten Kalkwassers gegeben, bereitet aus Marmorkalk von Kahlbaum, der bis zur Gewichtskonstanz geglüht, gelöscht und zum Brei angerührt worden war. Von den mit Innenkühlern versehenen Kolben wurde der erste 1 Stunde und jeder weitere je 1 Stunde mehr gekocht, der letzte also 5 Stunden; danach wurde der Inhalt abgenutscht und wie früher beschrieben behandelt. Man bekam also 5 Parallelversuche, in denen alle Bedingungen, aufser der Zeit und den Kolben, dieselben waren. Unterschiede im Resultat können also in erster Linie nur diesen beiden Ursachen zugeschrieben werden, die sich dadurch unterscheiden lassen, dafs eine eventuelle Abgabe von Alkali aus dem Glase sich durch die Differenz des mittleren Wertes der Analysen gegen 100 % anzeigen müfste. Ein solcher Einflufs

[1] *Z. anorg. Chem.* **42**, 418.

scheint nicht zu bestehen, denn die in der ersten Reihe auftretenden Differenzen rühren von der Chloraufnahme her, welche durch das anwesende Chlorcalcium bewirkt wird. Jedenfalls ist er ohne Bedeutung und daher kann der Einflufs der Zeit direkt abgelesen werden.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu prüfen, wurden 2 Reihen mit reinem Kalkwasser, die 3. nach Zusatz von 1 Mol Chlorcalcium zum Liter angesetzt. Die beiden Reihen mit reinem Kalkwasser zeigen Unterschiede; ob sie auf die geringe Differenz von 2.5 % im CaO-Gehalt oder auf anderes zurückzuführen sind, müssen weitere Arbeiten entscheiden.

Die Ergebnisse der 90 Einzelanalysen, welche wiederum Herr Dr. Schaar Rosenberg ausgeführt hat, vereinigt die folgende Übersicht:

(S. Tabelle, S. 50.)

Reihe I = 62—71 konz. Kalkwasser: 1.1192 g CaO im l.
„ II = 72—81 „ „ 1.2360 g CaO im l.
„ III = 82—91 „ „ 1.2084 g CaO im l.
} angew. 1400 ccm: 1.5 g SiO_2

„ I = erhielt Zusatz von 1 Mol $CaCl_2$ pro l. Lösung.

Präparate R. II. zur Analyse verrieben.
„ „ III. „ „ nicht „ , sondern Proben an verschiedenen Stellen entnommen.

Aus den Zahlen berechnet sich:

Reihe	Mittlerer Wert	Mittlerer Fehler	Mittelwert	Diff. 100 %
I	98.959 %	±0.312 %	98.959±0.099 %	1.041 %
II	99.880	±0.171	99.880±0.013	0.120
III	99.718	±0.247	99.718±0.078	0.282

Die Parallelanalysen der Reihe III, bei denen die Proben verschiedenen Schichten der Präparate entnommen wurden[1], zeigen, dafs die Umwandlung nicht durch die ganze Masse gleichmäfsig fortgeschritten ist, doch sind die Unterschiede nicht grofs.

Die letzten beiden Reihen der Tabelle, welche die auf 1 SiO_2 berechneten mol. Mengen H_2O und CaO enthalten, sind in der Tafel *B* graphisch dargestellt, indem der Mittelwert der Parallel-

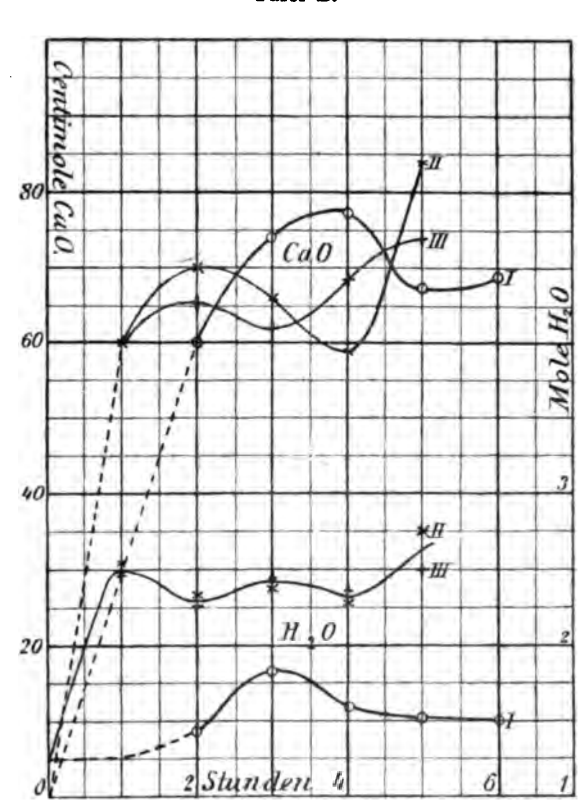
[1] Vergl. Silikate IV, *Z. anorg. Chem.* **42**, 419.

Nr.	Angew. Silikat g	Wasser g	Wasser %	Wasser Mol.	Glührückstand angew. g	Glührückstand CaO gef. g	Glührückstand CaO %	Glührückstand SiO_2 gef. g	Glührückstand SiO_2 %	Sa %	Auf angewandtes Silikat CaO %	Auf angewandtes Silikat CaO Mol.	Auf angewandtes Silikat SiO_2 %	Auf angewandtes Silikat SiO_2 Mol.	Sa % ganze Analyse	Auf 1 Mol SiO_2 Mole CaO	Auf 1 Mol SiO_2 Mole H_2O
62 [1]	0.4644	0.0988	21.27	1.180	0.3420	0.1198	35.03	0.2192	64.06	99.09	27.58	0.4917	50.44	0.8352	99.29	0.5886	1.401
63	0.4062	0.0872	21.47	1.191	0.3148	0.1122	35.65	0.2002	63.59	99.24	28.00	0.4990	49.95	0.8269	99.42	0.6034	1.441
64	0.4802	0.1178	24.53	1.361	0.3372	0.1350	40.03	0.1976	58.60	98.63	30.21	0.5386	44.23	0.7323	98.97	0.7353	1.859
65	0.4026	0.0970	24.10	1.338	0.3024	0.1228	40.61	0.1762	58.26	98.87	30.82	0.5493	44.22	0.7321	99.14	0.7502	1.825
66	0.4644	0.1004	21.62	1.119	0.3596	0.1518	42.21	0.2042	56.78	98.91	33.09	0.5896	44.50	0.7369	99.21	0.8002	1.628
67	0.4236	0.0894	21.11	1.171	0.3280	0.1330	40.55	0.1890	57.62	98.17	31.99	0.5702	45.45	0.7526	98.55	0.7526	1.556
68	0.4576	0.0996	21.77	1.208	0.3442	0.1324	38.46	0.2072	60.19	98.65	30.09	0.5363	47.09	0.7796	98.95	0.6879	1.549
69	0.3998	0.0860	21.51	1.193	0.3106	0.1166	37.55	0.1888	60.80	98.35	29.47	0.5253	47.72	0.7902	98.70	0.6648	1.510
70	0.4674	0.1000	21.39	1.187	0.3516	0.1368	38.91	0.2080	59.17	98.08	30.59	0.5453	46.51	0.7702	98.49	0.7079	1.541
71	0.4098	0.0868	21.17	1.175	0.3204	0.1220	38.09	0.1938	60.50	98.59	30.02	0.5352	47.69	0.7898	98.88	0.6776	1.488
72	0.4688	0.1532	32.69	1.813	0.3058	0.1086	35.52	0.1964	64.24	99.76	23.91	0.4262	43.24	0.7160	99.84	0.5953	2.533
73	0.4516	0.1480	32.56	1.806	0.3044	0.1092	35.87	0.1948	63.98	99.85	24.19	0.4312	43.16	0.7147	99 91	0.6034	2.527
74	0.4736	0.1376	29.05	1.612	0.3250	0.1282	39.45	0.1962	60.27	99.72	27.99	0.4987	42.83	0.7091	99.87	0.7033	2.274
75	0.4420	0.1288	29.15	1.617	0.3106	0.1220	39.28	0.1882	60.60	99.88	27.83	0.4961	42.93	0.7109	99.91	0.6977	2.275
76	0.4702	0.1450	30.84	1.711	0.3110	0.1188	38.20	0.1918	61.66	99.86	26.42	0.4710	42.65	0.7062	99.91	0.6612	2.423
77	0.4028	0.1236	30 68	1.702	0.2774	0.1062	38.28	0.1706	61.49	99.77	26.54	0.4730	42.62	0.7059	99.84	0.6702	2.418
78	0.5224	0.1636	31.21	1.737	0.2688	0.0946	35.18	0.1736	64.59	99.77	24.19	0.4434	44.43	0.7357	99.83	0.5862	2.354
79	0.4986	0.1568	31.15	1.741	0.3404	0.1190	34.95	0.2212	64.98	99.93	23.96	0.4271	44.54	0.7375	99.95	0.5790	2.366
80	0.4350	0.1376	31.63	1.755	0.2770	0.1196	43.18	0.1570	56.67	99.85	29.52	0.5261	38.75	0.6415	99.90	0.8202	2.736
81	0.4826	0.1520	31.50	1.748	0.3292	0.1426	43.31	0.1858	56.44	99.75	29.67	0.5288	38.67	0.6401	99.84	0.8260	2.730
82	0.4234	0.1364	32.22	1.787	0.2832	0.1034	36.51	0.1796	63.43	99.94	24.75	0.4411	42.99	0.7119	99.96	0.6204	2.511
83	0 4626	0 1576	32.67	1.812	0.3222	0.1136	35.26	0.2082	64.62	99.88	23.78	0.4231	43.50	0.7202	99.90	0.5873	2.517
84	0.4208	0.1280	30.42	1.689	0.2894	0.1110	38.35	0.1778	61.45	99.80	26.69	0.4756	42.76	0.7079	99.27	0.6719	2.384
85	0.3944	0.1190	30.17	1.674	0.2702	0.1014	37.53	0.1694	62.70	100.23	26.20	0.4671	43.79	0.7251	100.16	0.6442	2.309
86	0.4640	0.1432	30.86	1.712	0.3194	0.1162	36.39	0.2026	63.43	99.82	25.16	0.4483	43.85	0.7261	99.87	0.6175	2.358
87	0.4962	0.1540	31.03	1.722	0.3384	0.1274	37.65	0.2101	62.09	99.74	25.96	0.4628	42.82	0.7089	99.81	0.6528	2.429
88	0.4236	0.1280	30.22	1.677	0.2906	0.1120	38.54	0.1780	61.25	99.79	26.89	0.4793	42.74	0.7076	99.85	0.6774	2.370
89	0.4650	0.1422	30 58	1.696	0.3186	0.1244	39.04	0.1932	60.64	99.68	27.11	0.4832	42.10	0.6971	99.79	0.6931	2.432
90	0.5046	0.1540	30 52	1.695	0.3464	0.1392	40.18	0.2062	59.53	99.71	27.92	0.4976	41.36	0.6848	99.80	0.7266	2.476
91	0.5242	0.1594	30.41	1.688	0.3604	0.1476	40.96	0.2116	58.70	99.66	28.50	0.5081	40.86	0.6766	99.77	0.7509	2.494

[1] Reihe I von 2. bis 6. Stunde.

analysen genommen wurde. Man erkennt sofort, dafs ein und derselbe Vorgang in allen 3 Reihen den Gang der Zahlen bestimmt. Der Kalk wird anfangs schnell aufgenommen, dann wieder zum Teil abgegeben, um nun wieder in gesteigertem Mafse in die Verbindung einzutreten. Der Wendepunkt liegt zwischen 0.65 und

Tafel *B.*



0.80 Mol, also in der Nähe von $^3/_4$ CaO: 1 SiO_2 d. h. 3 CaO: 4 SiO_2, doch wäre es voreilig, daraus schon jetzt Schlüsse zu ziehen.

Nur das ist sicher, dafs hier eine Umwandlung am Anion eintreten mufs. Betrachtet man nun die H_2O-Kurven, so zeigen auch diese einen Wendepunkt nach dem ersten steilen Anstieg. Dessen Maximum liegt nun rund eine Stunde vor dem **Maximum der CaO-Kurven!** Damit würde die oft ausge-

sprochene Ansicht[1], dafs bei den Reaktionen der Kieselsäure die Hydratation eine grofse Rolle spielt, eine experimentelle Stütze erhalten, zumal ja in allen 3 Reihen der Wassergehalt vermehrt erscheint (Versuchstemperatur 100°!!). Und in der Tat besteht kein Hindernis, diese Rolle unbedingt anzuerkennen und zu betonen. Aber ebensosehr mufs davor gewarnt werden, nun schon weitgehende Schlüsse auf ferner liegenden Gebieten zu tun! Denn über den Mechanismus dieser Wirkung weifs man noch gar nichts sicheres. Zeigen ja diese Reihen schon, dafs in der Chlorcalciumlösung die Erscheinung verzögert, die Hydratation vermindert wird![2] Wie nun andere Stoffe einwirken mögen, kann nur das Experiment lehren, abgesehen davon, dafs auch die Aussagen dieser Kurventafel erst neubestätigt und durch Verfolgung der Kurven über gröfsere Zeiträume erweitert werden müssen.

Dagegen erklärt sich zwanglos, warum die Präparate nicht einheitlich sein können! Die Hydratation und damit die Silikatbildung wird natürlich an den feinsten Teilchen am schnellsten erfolgen, langsamer an den gröberen. Die verschiedene Korngröfse bedingt also auch hier den Unterschied in dem Reaktionsfortschritt. Somit ist es statthaft aus den Präparaten Schlüsse zu ziehen, trotzdem sie nicht „analysenrein" sind, weil über Art und Richtung der Vorgänge kein Zweifel bestehen kann.

Bei den weiteren Versuchen wird natürlich der Vorgang am Quarz besonderes Interesse beanspruchen. Eine Reihe orientierender Versuche darüber wird die nächste Mitteilung behandeln.

---

[1] Siehe u. a. Mylius u. Foerster, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1099.

[2] P. Rohland fand dagegen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur 1 mol. Lösungen von $CaCl_2$ auf die Hydration von Zement beschleunigend wirken; vergl. Der Portlandzement v. phys.-chem. Standpunkt. Leipzig. Quand & Händel. 1903. S. 20.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen 21. Oktober 1904.

Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide I.

Von

F. W. Küster und Eduard Heberlein.

Mit 1 Figur im Text.

Seit mehr als 100 Jahren sind die Alkalisulfide und Alkalipolysulfide bekannt, und fast ebenso alt wie die Kenntnis dieser interessanten Stoffe sind die Bemühungen der Chemiker, ihre Konstitution und ihr Verhalten beim Lösen in Wasser aufzuklären. Nachdem sich schon zu Anfang des vorigen Jahrhunderts namentlich Berthollet, Vauquelin und Berzelius ausführlich mit den Sulfiden beschäftigt hatten, sind die diesbezüglichen Untersuchungen bis in die neueste Zeit hinein von Heinrich Rose (1842), Em. Schöne (1867), A. W. Hofmann (1868), Mendelejeff (1870) E. Drechsel (1871), H. Kolbe (1871), W. Ramsay (1874), E. Schmidt (1875), Sabatier (1881) Julius Thomson (1882), Heinrich Böttcher (1884), A. Geuther (1884), Heinrich Rebs (1888), W. Spring und J. Demarteau (1889), J. J. Blanksma (1901) und anderen fortgesetzt worden. Obwohl die Sulfide, wie schon aus dieser keineswegs vollständigen Zusammenstellung hervorgeht, zahlreiche Bearbeiter gefunden haben, unter denen zudem die glänzendsten Namen vertreten sind, so ist unsere gegenwärtige Kenntnis dieser Stoffe doch keineswegs eine auch nur annähernd zufriedenstellende, so dafs W. Ostwald in seinen „Grundlinien der anorganischen Chemie" sogar die Frage offen läfst, ob die in der Regel angenommenen Ionen S''; S_2''; S_3''; S_4'' und S_5'' auch wirklich alle existieren. Sucht man sich z. B. aus dem „Handbuch der anorganischen Chemie" von Dammer über die Sulfide des Kaliums — das sind die am besten bekannten — zu orientieren, so findet man nur ein recht kritikloses Durcheinander alter und ältester, namentlich von Berzelius herrührender Angaben über Darstellungsmethoden und dergleichen, die längst überholt sind,

während neuere Arbeiten bei der Darstellung des Gegenstandes wenig oder gar nicht berücksichtigt wurden. Wenn nun auch die Kenntnis der Sulfide eine weit tiefere ist, als es das Studium der Handbücher der anorganischen Chemie vermuten läfst, so ist diese Kenntnis doch immer noch eine recht lückenhafte, so dafs es wohl lohnend erschien, das Studium dieser Verbindungen von neuem aufzugreifen, zumal die Entwickelung der allgemeinen Chemie während der letzten 15 Jahre uns jetzt so zahlreiche Mittel zur Erforschung von Konstitutions- und Zustandsfragen an die Hand gibt, die den früheren Bearbeitern nicht zur Verfügung standen. In letzterer Hinsicht sehr interessant ist es übrigens, dafs schon vor etwas mehr als 30 Jahren Julius Thomson eine physikalisch-chemische Methode, nämlich die Messung der Neutralisationswärme, anwandte, um die Hydrolyse der Sulfide zu bestimmen, dafs aber der „reine Chemiker“ H. Kolbe Thomsens durchaus richtigen Resultate bekämpfte, und zwar auf Grund „rein chemischer“ Tatsachen mit scheinbarem Rechte. Der interessante Streit beider Forscher und der in Hinblick auf die Zeit durchaus verzeihliche Irrtum Kolbes, der unendeckt in alle späteren Lehr- und Handbücher überging, sei hier nur erwähnt, da er weiter unten ausführlich behandelt werden mufs. —

Nachstehende, zur weiteren Erforschung der Sulfide unternommene Untersuchung erstreckt sich auf Entstehung und Zustand der Sulfide des Natriums in wässeriger Lösung. Es war nicht ganz leicht, die zu untersuchenden Stoffe in der erforderlichen absoluten Reinheit zu beschaffen und zu erhalten, weshalb hier zunächst auf diese Seite der Arbeit einzugehen ist.

Die Grundlage für die ganze Arbeit mufste naturgemäfs eine in jeder Hinsicht zuverlässige, durchaus reine und richtig zusammengesetzte Lösung von Natriumsulfid von bekanntem Gehalt bilden. Ganz reines Natriumsulfid ist im Handel nicht zu haben, wegen seiner Leichtlöslichkeit und Veränderlichkeit an der Luft auch kaum herzustellen. Es erscheint deshalb vorteilhaft, die Substanz aus reinem Natriumhydroxyd und Schwefelwasserstoff in bekannter Weise selbst zu bereiten. Hierfür ist zunächst reines Natriumhydroxyd erforderlich. Nach unseren Erfahrungen ist dasselbe im Handel nicht zu haben. Das von verschiedenen Firmen bezogene, mit Alkohol gereinigte Natriumhydroxyd erwies sich als Ausgangsmaterial ungeeignet, da es stets beträchtliche Mengen, bis zu mehreren Prozenten, von Natriumkarbonat enthielt. Dasselbe war mit dem Merckschen Präparate „pro analysi“ der Fall, auch das sehr teure Kahl-

BAUMsche Hydroxyd aus Natrium war viel zu unrein, es enthielt sogar, frisch bezogen, mehr Kohlensäure, als das mit Alkohol gereinigte Produkt. Wir mufsten uns deshalb das Präparat selbst darstellen. Es geschah nach dem kürzlich von dem Einen von uns unlängst beschriebenen Verfahren.[1]

In der nach diesem Verfahren gewonnenen Natronlauge konnten Verunreinigungen überhaupt nicht nachgewiesen werden, sie war farblos und lieferte auch ein farbloses Sulfid. Um letzteres zu gewinnen, wurde in bekannter Weise ein Teil Natriumhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoff unter Luftabschlufs (in Wasserstoffatmosphäre) gesättigt und dann mit einem zweiten Teile derselben Natriumhydroxydlösung versetzt. Hierbei ist zu beachten (was in der Regel nicht geschieht!), dafs das Natriumhydroxyd des ersten Anteiles nicht nur praktisch quantitativ in primäres Natriumsulfid verwandelt wird, sondern dafs auch noch Schwefelwasserstoff mechanisch in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Der so entstehende Fehler ist aber augenscheinlich relativ um so kleiner, je konzentrierter die Lösung ist. Deshalb wurde zur Herstellung der Sulfidlösung eine achtfach normale Natronlauge verwendet, zudem wurde der nur mechanisch gelöste Schwefelwasserstoff nach dem Sättigen gröfstenteils durch Durchleiten eines Wasserstoffstromes verdrängt. Letztere Operation scharf zu Ende zu führen, ist allerdings deshalb nicht möglich, weil auch die genau richtig zusammengesetze Lösung von primärem Natriumsulfid infolge teilweiser Hydrolyse Spuren von Schwefelwasserstoff entweichen läfst, und wir kennen kein Mittel, um zu erkennen, wann das Ziel, den überschüssig gelösten Schwefelwasserstoff zu vertreiben, erreicht ist. Die hierdurch herbeigeführte Unsicherheit ist aber für unsere Zwecke verschwindend klein.

Der Gehalt der zur Bereitung des Natriumsulfids verwendeten, etwa achtfach normalen Natronlauge war durch Titration mit Salzsäure genau ermittelt worden. Es wurde nun soviel Lauge in Arbeit genommen, dafs durch Verdünnen auf ein bestimmtes Volum nach Überführung in das Sulfid eine genau vierfach normale Sulfidlösung entstand. Es geht nicht an, eine schon eingestellte Natronlauge in Sulfid zu verwandeln, da sich beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs das Volum sehr beträchtlich vermehrt. Der Gehalt der fertigen Sulfidlösung wurde nochmals durch Eindampfen mit Schwefelsäure kontrolliert und richtig gefunden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **41**, 447.

Um die Oxydation zu vermeiden, wurden alle Operationen unter möglichstem Luftabschlufs vorgenommen, zum Auffüllen und Verdünnen stets frisch ausgekochtes Wasser benutzt und die fertige Lösung in einer Flasche unter Wasserstoffüberdruck aufbewahrt. Das Abmessen der herauszunehmenden Flüssigkeitsmengen geschah ohne Öffnen der Flasche mit Hilfe einer Zuflufsbürette, die in bekannter Weise durch zwei Glasröhren so mit der hochstehenden Aufbewahrungsflasche verbunden war, dafs auch der obere Teil der Bürette stets mit Wasserstoff gefüllt war. Der Wasserstoff in Flasche und Bürette stand unter dem Überdrucke eines dauernd angeschlossenen Kippschen Wasserstoffentwickelungsapparates. Die Lösungen blieben so Monatelang absolut unverändert. —

Zunächst wurde die

Löslichkeit des Schwefels in Natriumsulfidlösung

eingehend untersucht. In Glasflaschen kam zunächst ein Überschufs von pulverisiertem, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem Schwefel, dann wurden die Flaschen mit der Schwefelnatriumlösung ganz angefüllt und mit gut paraffinierten Korkstopfen verschlossen. Die Flaschen wurden radial an den Speichen eines Rades befestigt, das ein Heinricischer Heifsluftmotor in langsame Umdrehung brachte, wodurch der Schwefel andauernd in der ganzen Flüssigkeit suspendiert erhalten blieb, so dafs verhältnismäfsig schnell Sättigung eintrat. Die Motoren des Clausthaler Laboratoriums, 3 an der Zahl, sind für derartige Zwecke monatelang Tag und Nacht im Gange. Sie leisten bei minimalem Gasverbrauch (Mikrobrenner kleinster Konstruktion) für die verschiedensten Zwecke ausgezeichnete Dienste. Die einzige Wartung besteht darin, dafs täglich jedes Schmierloch einen Tropfen Vaselinöl erhält. Es ist wunderbar, wie grob kristallinisch und leicht filtrierbar und auswaschbar viele der sonst schwierig zu behandelnden Niederschläge werden, wenn sie einen Tag lang ununterbrochen in entsprechender Wärme gerührt werden.

Bei den Versuchen über die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelnatrium war zunächst durch verschieden lange Ausdehnung der einzelnen Versuche die Zeit zu ermitteln, nach welcher Sättigung eingetreten war. Für die späteren Versuche wurde dann, um ganz sicher zu gehen, das Mehrfache der als notwendig ermittelten Zeit in Anwendung gebracht. Die Abhängigkeit der gelösten Schwefelmenge von der Zeit der Einwirkung zeigen die folgenden Versuchsreihen, die bei 25° durchgeführt wurden:

Dauer der Einwirkung in Stunden	Normalität der Na_2S-Lösung		
	2/1	1/8	1/128
	x gefunden	x gefunden	x gefunden
1/2	4.490	—	—
1	4.612	—	—
2	4.660	4.290	—
4	4.659	4.768	—
8	4.659	4.961	—
16		5.145	4.377
32		5.227	4.449
64		5.227	4.453
128		—	4.458
256		5.227	4.459
512			4.456

Als äufseres Merkmal für das Erreichen des Sättigungspunktes bemerkt man, dafs das Pulver in der Flüssigkeit sich in deutliche Kriställchen verwandelt, die sich in der Flüssigkeit beim Anhalten des Motors viel schneller zu Boden setzen als das anfängliche Pulver. In der gesättigten Lösung wachsen eben die Kristallfragmente auf Kosten feineren Pulvers wieder zu Kriställchen aus, was in der ungesättigten Lösung nicht möglich ist.

Es zeigte sich also, dafs, wie nicht anders zu erwarten, die Hauptmenge des Schwefels sehr rasch aufgenommen wurde, während vollständige Sättigung erst nach sehr langer Zeit eintrat, und zwar war die Zeit, welche die verdünnteren Lösungen beanspruchten, die vielfache von derjenigen, nach welcher die konzentrierteren schon gesättigt waren. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich wie bei der Auflösung von Jod in Jodkaliumlösungen.

Ferner war der Temperatureinflufs zu ermitteln, da bei beträchtlichem Einflusse der Temperatur auf die gelöste Schwefelmenge im Thermostaten gearbeitet werden mufste. Die ermittelten Resultate sollen hier und auch weiterhin stets so angegeben werden, dafs der Wert für x in der entstandenen Verbindung Na_2S_x angeführt wird. Eine normale Lösung ergab

Temperatur	0°	17°	25°	50°
x	4.8396	4.8371	4.8359	4.8250

Die Analyse wurde so ausgeführt, dafs angemessene Volume (hier je 10 ccm) aus der klar abgesetzten Lösung herauspipettiert

und unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln mit einem geringen Überschusse von Salzsäure zersetzt wurden. Bei richtiger Leitung der Operation fällt die der Menge $x - 1$ entsprechende Menge Schwefel unter Entweichen von Schwefelwasserstoff sofort feinpulverig aus, andernfalls erhält man plastische bis flüssige Niederschläge (Wasserstoffpolysulfid), die kaum in reinen Schwefel überzuführen sind und zweckmäſsig ohne weiteres beseitigt werden. Der richtig gefällte Schwefel wird, nach kurzem Aufkochen der Flüssigkeit, im Goochtiegel an der Pumpe abfiltriert und bei 80° getrocknet. Parallelanalysen von ein und derselben Lösung geben nur Abweichungen von einigen wenigen Zehntelmilligrammen.

Wie obige Zahlen zeigen, ist der Temperatureinfluſs auf die Löslichkeit des Schwefels in normalem Schwefelnatrium für geringe Temperaturänderungen praktisch gleich Null, bei Zimmertemperatur wenig über eine Einheit der fünften Stelle pro Grad, so daſs unbedenklich alle Versuche bei Zimmertemperatur ausgeführt werden können. Die erhaltenen Zahlen lassen zweifelsohne einen Gang in dem Sinne erkennen, daſs die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Es war jedoch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daſs die lange auf 50° erwärmt gewesene Lösung durch irgendwelche Einflüsse, z. B. durch Oxydation, in bezug auf Natriumsulfid verdünnter geworden wäre und aus diesem Grunde weniger Schwefel gelöst haben konnte. Deshalb wurde diese Lösung, welche bei 50° den Endwert $x = 4.8250$ angenommen hatte, nachträglich bei 20° weiter geschüttelt, und nun zeigte sie nach Eintritt des neuen Gleichgewichts den der Temperatur 20° entsprechenden höheren Schwefelgehalt. Hierdurch war das obige Resultat bestätigt, daſs die Löslichkeit von Schwefel in Natriumsulfid mit dem Steigen der Temperatur von 0—50° kontinuierlich kleiner wird.[1] Dieser Befund setzt uns in Widerspruch mit älteren Angaben, nach welchen heiſse Sulfidlösungen mehr Schwefel lösen sollen als kalte. Berzelius hat in seinem Lehrbuch zwar schon behauptet, daſs die diesbezüglichen Beobachtungen nur auf Täuschung zurückzuführen seien, aber Em. Schöne[2] hat die Angabe unter Bezug auf neue, wie es

---

[1] Die Resultate dieser Reihe stimmen nicht absolut mit denen anderer Reihen, für welche Lösungen anderer Herstellung benutzt wurden, da die nicht zu vermeidenden, wenn auch kleinen Differenzen im Schwefelwasserstoffgehalt der zu verschiedenen Zeiten hergestellten Lösungen von Natriumsulfid sich verhältnismäſsig stark bemerkbar machen.

[2] *Ann. Phys. Chem.* **131** (1867), 404.

schien, einwandsfreie Versuche aufrecht erhalten. Es ist hierzu zu bemerken, daſs ein Widerspruch zwischen den Resultaten Schönes und den unseren tatsächlich auch gar nicht besteht, indem Schöne die Löslichkeit des Schwefels bei Zimmertemperatur mit der bei Kochhitze verglich, während wir die Löslichkeit nur bis 50° studierten.

Daſs in der Nähe der Zimmertemperatur die Löslichkeit bei steigender Temperatur abnehmen muſs, folgt übrigens notwendig aus vorhandenen thermochemischen Messungen. Nach Sabatier[1] ist in Lösung

$$Na_2S + S = Na_2S_2 + 14\,K$$
$$Na_2S_2 + S = Na_2S_3 + 18\,K$$
$$Na_2S_3 + S = Na_2S_4 + 18\,K.$$

Wenn sich diese Messungen auch nicht bis auf die Sättigung mit Schwefel ($Na_2S_{4\cdot84}$) erstrecken, so ist es doch nicht zweifelhaft, daſs auch bei weiterer Aufnahme von Schwefel durch die Tetrasulfidlösung eine weitere kleine positive Wärmetönung auftreten und sich bis zum Sättigungspunkte erhalten wird. Folglich muſs nach dem Satze von dem sich der Störung eines Gleichgewichts widersetzenden Begleitvorgange[2] die Löslichkeit des Schwefels innerhalb der hier behandelten Temperaturgrenzen mit steigender Temperatur kleiner werden. Bei höheren Temperaturen, z. B. in der Nähe des Siedepunktes kann die Sache natürlich auch umgekehrt sein, denn es ist sehr wohl möglich, daſs die Sulfide hier den Schwefel mit negativer Wärmetönung lösen. Deshalb ist die Angabe Schönes mit unserem Befunde keineswegs unbedingt unvereinbar.

Nachdem so die Vorfragen bezüglich der zur Beendigung der Reaktion erforderlichen Zeit und bezüglich des Einflusses der Temperatur erledigt waren, wurde zur Untersuchung des Einflusses der Verdünnung auf die gelöste Schwefelmenge übergegangen. Die einzelnen Lösungen wurden durch Verdünnen der vierfach normalen ursprünglichen Lösung hergestellt, zur Sicherheit wurden sie sowohl nach dem Verdünnen, als auch nach dem Sättigen mit Schwefel immer noch einmal durch Titration mit Jodlösung geprüft, so daſs etwaige Veränderungen durch Oxydation oder dergleichen nicht hätten unbemerkt bleiben können.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5] 22, 71.
[2] Vergl. Ostwalds „Grundlinien", S. 136.

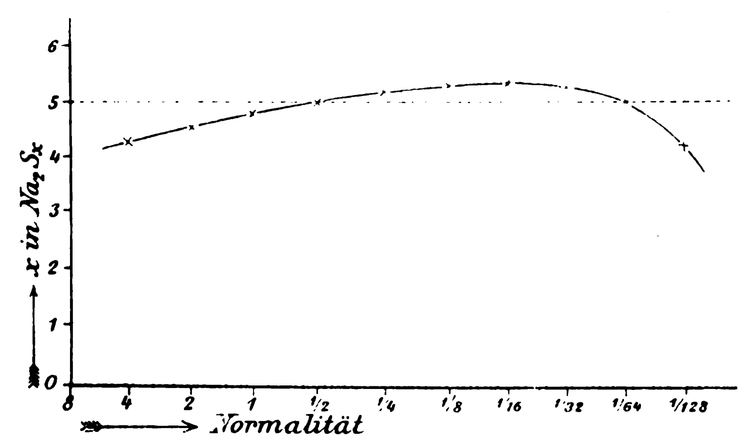
1	2	3	4	5	6	7
Normalität der Lösung	Ausgangslösung Na_2S		Ausgangslösung Na_2S_x		x Mittelwert	Differenzen
	Stunden	x	Stunden	x		
4	6	4.481	12	4.468	4.475	191
2	12	4.659	24	4.672	4.666	179
1	24	4.851	36	4.839	4.845	139
$^1/_2$	48	(4.880)	48	4.984	4.984	131
$^1/_4$	96	5.116	60	5.115	5.115	107
$^1/_8$	144	5.227	96	5.216	5.222	17
$^1/_{16}$	192	5.243	144	5.234	5.239	−41
$^1/_{32}$	240	5.190	192	5.206	5.198	−164
$^1/_{64}$	288	5.020	204	5.047	5.034	−578
$^1/_{128}$	336	4.460	216	4.452	4.456	

Die erste Spalte gibt die Normalität der Lösungen von Natriumsulfid an, die mit Schwefel gesättigt wurden. Weiter als $^1/_{128}$ normal konnte die Verdünnung nicht getrieben werden, indem schon bei $^1/_{256}$ normal die verschiedenen Versuchsreihen schlecht stimmende Zahlen ergaben, was wohl hauptsächlich auf die Einwirkung des nicht ganz auszuschliefsenden Luftsauerstoffs zurückzuführen sein dürfte, dessen störender Einflufs im Verhältnis der Verdünnung gröfser wird.

In der 2. und 4. Spalte ist die Dauer der Versuche in Stunden angegeben. Während also bei der vierfach normalen Lösung der Versuch schon nach 6 Stunden als vollendet abgebrochen werden durfte, wurde bei der $^1/_{128}$ normalen Lösung die fast sechzigfache Zeit von 14 Tagen als nötig erachtet. Die 3. Spalte gibt das x der bei der Sättigung mit Schwefel entstandenen Lösung Na_2S_x an, und zwar wurde hier stets von Natriummonosulfid und Schwefel ausgegangen. Die Spalte 5 führt ebenfalls x-Werte auf, doch wurde hier so verfahren, dafs die fraglichen, mit Schwefel zu sättigenden Lösungen aus den vorhergehenden, doppelt so konzentrierten Lösungen, die schon mit Schwefel gesättigt waren, durch Auffüllen mit Wasser auf das doppelte Volum bereitet wurden. Es wurde also z. B. die mit Schwefel gesättigte $^1/_2$ normale Lösung von der Zusammensetzung $^1/_2$ n. $Na_2S_{4 \cdot 984}$ auf das doppelte Volum verdünnt und mit weiterem Schwefel geschüttelt, wodurch sie in $^1/_4$ n. $Na_2S_{5 \cdot 115}$-Lösung überging. Die letzten Lösungen dieser Reihe liefsen nach dem Verdünnen demnach Schwefel ausfallen, so dafs der Sättigungszustand von der Übersättigung aus erreicht wurde; dafs die so er-

haltenen Resultate mit den aufsteigend erhaltenen bis auf kleine Bruchteile von Prozenten übereinstimmen, beweist, dafs die Zahlen den wirklichen Gleichgewichten entsprechen. Beide Reihen stimmen überhaupt nur in einer Zahl nicht innerhalb der Versuchsfehler überein. Bei den $^1/_2$ normalen Lösungen zeigt sich die unverständlich grofse Abweichung von 2 $^0/_0$ zwischen 4.880 und 4.984. Durch Differenzenbildung erkennt man ohne weiteres, dafs die erstere Zahl die durch einen unbekannt gebliebenen Fehler entstellte ist, sie wurde deshalb eingeklammert und bei der Bildung des Mittels nicht berücksichtigt.

Das allgemeine Resultat, das aus vorstehender Tabelle zu entnehmen ist, ist ein sehr interessantes: die Schwefelmenge, welche die Schwefelnatriumlösung aufzunehmen vermag, ist eine veränderliche, in beträchtlichem Grade von der Konzentration abhängige. Es zeigt sich keinerlei Bestreben, eine einheitliche, nach einfachen chemischen Verhältniszahlen zusammengesetzte Verbindung zu bilden, wie das namentlich aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des x-Wertes von der Verdünnung in folgender Figur klar hervorgeht.



Löslichkeit von Schwefel in Natriumsulfid in ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung des letzteren.

Es kann namentlich gar nicht die Rede davon sein, dafs sich durch Behandeln von Alkalisulfidlösungen mit überschüssigem Schwefel als Endprodukt glatt das Pentasulfid bilde, wie das in der Literatur vielfach behauptet wird.

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dafs unsere bisherigen

Resultate in direktem Widerspruche stehen mit Angaben, die W. SPRING und J. DEMARTEAU[1] gemacht haben. Diese Forscher haben zwar mit den entsprechenden Kaliumverbindungen gearbeitet, jedoch verhalten sich nach allem, was wir wissen, diese ganz genau so wie die Natriumverbindungen. SPRING und DEMARTEAU geben zunächst an, daſs die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelkalium nicht unbeträchtlich gröſser wird, wenn die Temperatur von 12° auf 60° und von 60° auf 99° steigt. Sie fanden für 12° $x = 4.48$; für 60° $x = 4.70$—4.75 und für 99° $x = 4.83$—4.90. Sie geben weiter an, daſs die Verdünnung keinen Einfluſs auf die gelöste Schwefelmenge habe, indem etwa vierfach-, zweifach- und einfach-normale Lösungen innerhalb der Versuchsfehler gleiche x-Werte ergaben. Der x-Wert der konzentriertesten Lösung 4.48 stimmt genau mit dem unseren 4.475 überein, wir zweifeln nicht, daſs die verdünnteren Lösungen SPRINGS ungesättigt waren, da er den Schwefel immer nur 6 Stunden lang mit der Lösung in Berührung lieſs. Daſs die Zunahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur mit der positiven Wärmetönung des Vorgangs unvereinbar ist, scheinen die Forscher übersehen zu haben.

Die Tatsache, daſs die von Schwefelnatriumlösung aufgenommene Schwefelmenge vom Verdünnungsgrade abhängig ist, erinnert an das analoge Verhalten des Jods zu den Jodkaliumlösungen. Während aber in letzterem Falle die Löslichkeit des Jods mit der Konzentration der Jodkaliumlösung dauernd abnimmt, sind hier die Verhältnisse verwickelter, indem die Löslichkeit des Schwefels bei fortschreitender Verdünnung der Sulfidlösung erst bis zu einem Maximum ansteigt und dann wieder rasch abnimmt. Die gröſste Aufnahmefähigkeit für Schwefel zeigt die etwa $^1/_{16}$ normale Lösung. Die Verdünnung ist hier schon ziemlich groſs, denn die Lösung ist in bezug auf Natriumsulfid nur $^1/_4$ $^0/_0$ig.

Aus den gelösten Schwefelmengen und aus dem gleichmäſsigen Ansteigen und wieder Abfallen der gelösten Menge lassen sich nun sofort einige wichtige Schlüsse auf die Zusammensetzung und die Gleichgewichtsverhältnisse der Stoffe ziehen, die in der Lösung durch Addition von Schwefel an das Sulfid entstanden sind. Aus der Tatsache, daſs x bis 5.24 ansteigt, folgt zunächst, daſs auch noch höhere Schwefelungsstufen als das Pentasulfid entstehen, zum wenigsten also das Hexasulfid Na_2S_6, das mit dem Pentasulfid Na_2S_5 im Gleichgewicht steht

[1] *Bull. Soc. Chim. Par.* [3] 1, 311.

$$Na_2S_5 + S \rightleftarrows Na_2S_6.$$

Daraus, dafs bei abnehmender oder zunehmender Verdünnung der x-Wert gleichmäfsig durch die 5 zu kleineren Beträgen hindurchgeht, folgt aber auch, dafs das Pentasulfid mit niederen Schwefelungsstufen im Gleichgewicht steht, z. B. mit dem Tetrasulfid

$$Na_2S_4 + S \rightleftarrows Na_2S_5,$$

oder mit Hinzuziehung des vorigen

$$aNa_2S_5 \rightleftarrows \frac{a}{2} Na_2S_6 + \frac{a}{2} Na_2S_4$$

und so weiter. Hieraus geht hervor, dafs in diesen Polysulfidlösungen im allgemeinen sehr verwickelte Gleichgewichtsverhältnisse herrschen, dafs es vor allen Dingen ganz ungerechtfertigt ist, von einer Polysulfidlösung, die Natrium und Schwefel im Verhältnis von $Na_2 : S_5$ enthält, anzunehmen, dafs sie nun auch wirklich nur die Verbindung Na_2S_5 und deren Ionen enthalten. Hierauf deutet auch das analytische Verhalten solcher Lösungen, denn Lösungen, deren Zusammensetzung der Formel Na_2S_5 entspricht, geben bei der Kristallisation im Exsikkator oder bei der Kristallisation durch Alkoholzusatz zunächst Tetrasulfid, erst wenn durch Abscheidung dieses der Schwefel in der Mutterlauge sehr angereichert ist, treten Kristalle des Pentasulfids, bei anderen Basen aber auch dann Mischungen von Tetrasulfid und Schwefel auf. Analog hat das Bisulfid und Trisulfid aus der wässerigen Lösung überhaupt noch nicht kristallisiert erhalten werden können. Aus der Tatsache, dafs sowohl beim Kalium wie beim Natrium das Tetrasulfid aus den verschiedensten wässerigen Lösungen ganz besonders leicht auskristallisiert, darf nun aber keineswegs geschlossen werden, dafs diese Salze auch in den Lösungen ganz besonders vorherrschend vorhanden seien, es geht aus der Tatsache des zuerst Auskristallisierens vielmehr lediglich hervor, dafs in den verschiedenen Lösungen das Löslichkeitsprodukt dieser Salze eher überschritten wird, wie das der andern. Analog fällt ja aus einer starken Schwefelsäure, die im Vergleich zu den zahlreichen HSO_4'-Ionen nur wenig SO_4''-Ionen enthält bei Zuführung von $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen doch das sekundäre Sulfat aus, obwohl sich das primäre Sulfat viel reichlicher in der Lösung findet. Aber das Löslichkeitsprodukt des ersteren ist unendlich mal viel kleiner, als das des letzteren. Wird das lösende Medium geändert, so kann wegen Veränderung der Löslichkeitsprodukte auch die Reihenfolge

der auskristallisierenden Salze verändert werden, so dafs z. B. nach Untersuchung von HEINRICH BÖTTGER[1] aus Alkohol das Bi- und Trisulfid des Schwefelnatriums leicht kristallisiert erhalten werden können.

Die Frage, wie man sich wohl die verschiedenen Polysulfide in den Lösungen gemischt denken kann, wird weiter unten nochmals behandelt werden, nachdem in folgendem neue Anhaltspunkte für ihre Beantwortung gewonnen sein werden. Zunächst soll hier eine andere alte Streitfrage, die oben schon erwähnt wurde, erörtert werden, nämlich die

Hydrolyse der Sulfide.

Dafs die Alkalisulfide und zwar nicht nur die Monosulfide, sondern auch die Polysulfide, hydrolysiert sind, folgt ja ohne weiteres aus der alkalischen Reaktion und aus der Fortkochbarkeit von Schwefelwasserstoff aus den Lösungen. Der Grad der Hydrolyse ergibt sich aber noch nicht aus diesen Tatsachen. Erst JULIUS THOMSEN[2] hat aus der Bestimmung der Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs mit Natronlauge hergeleitet, dafs das sekundäre Natriumsulfid in wässeriger Lösung nahezu vollkommen hydrolysiert ist

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH.$$

Er beobachtete nämlich

$$NaOH\,aq + H_2S\,aq \rightleftarrows NaHS\,aq + 77.4\,K.$$

und

$$NaOH\,aq + NaHS\,aq \rightleftarrows Na_2S\,aq + 0.6\,K.$$

Aus der sehr kleinen Wärmetönung des zweiten Vorganges schliefst THOMSEN, dafs dieser zweite Vorgang nur in sehr kleinem Betrage im Sinne der Gleichung von links nach rechts Platz greift, oder mit anderen Worten, dafs das sekundäre Sulfid Na_2S im Wasser gröfstenteils hydrolysiert wird, so dafs die Lösung wesentlich nur das primäre Sulfid NaHS und das Hydroxyd NaOH enthält.

Diesen Schlufs THOMSENS hat KOLBE[3] als zu weitgehend erachtet, er hat durch chemische Reaktionen zu beweisen gesucht, dafs wenigstens in den nicht zu verdünnten Lösungen des Natrium-

---

[1] *Ann.* 223 (1884), 335.
[2] Thermochemische Untersuchungen I, S. 262 ff.
[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] 4, 412.

sulfids dieses Salz noch in beträchtlichen Mengen ungespalten vorhanden ist. Nach den Gleichungen

$$2KSO_4(C_2H_5) + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2K_2SO_4 \text{ und}$$
$$KSO_4(C_2H_5) + KHS = (C_2H_5)HS + K_2SO_4$$

erhielt er in der Tat aus den Lösungen des Sulfids stets zugleich Äthylsulfid und Mercaptan, und zwar von letzterem um so mehr, je verdünnter die Lösung war, worin er ein Zeichen sah für das Verschwinden des normalen Sulfids durch Hydrolyse bei fortschreitender Verdünnung. Es wäre nun aber ganz verfehlt, ohne weiteres anzunehmen, das Verhältnis des entstandenen Äthylsulfids zum Mercaptan sei auch das Verhältnis des sekundären zum primären Sulfid in der Lösung, denn diese Annahme würde gleiche Geschwindigkeit obiger beiden Reaktionen voraussetzen. In der Lösung besteht ein Gleichgewicht

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaHO.$$

Wird das Gleichgewicht durch Fortnahme eines Stoffes gestört, so stellt es sich auf Kosten der anderen mit unmessbar grofser Geschwindigkeit wieder her. Wenn also z. B. die Geschwindigkeit der Äthylsulfidbildung sehr viel gröfser ist, als die der Mercaptanbildung, so kann doch bei fast vollständiger Hydrolyse sehr viel mehr Äthylsulfid als Mercaptan auftreten. Die Resultate Kolbes beweisen also nichts bezüglich des Grades der Hydrolyse, so lange nichts über die fraglichen Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt ist.

Es gibt nun aber doch noch einen Einwand gegen Thomsens Herleitungen, so dafs auch reine Versuche die fast vollständige Hydrolyse des sekundären Sulfids nicht vollständig sicherstellen. Wäre der Schwefelwasserstoff eine so starke Säure, dafs das Anion HS' der primären Sulfide NaHS in Lösung praktisch vollständig gespalten wäre, so würde bei Zusatz eines zweiten Moles Natriumhydroxyd zu der Lösung des primären Salzes mit Fortlassung des Überflüssigen der Vorgang

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O + 137\,K$$

eintreten, es gelangte also die normale Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen, d. h. die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff und Hydroxylionen zur Beobachtung. Nun ist aber

tatsächlich das Anion HS' so gut wie gar nicht ionisiert, deshalb ist der Vorgang bei seiner Neutralisation

$$HS' + OH' = H_2O + S'' + xK$$

oder in bekannter Weise zerlegt

$$\begin{array}{r} HS' = H^{\cdot} + S'' + yK \\ H^{\cdot} + OH' = H_2O + 137K \\ \hline HS' + OH' = H_2O + S'' + (137 + y)K. \end{array}$$

Nimmt man y, die Ionisationswärme des Anions HS' zu -136.4 an, so würde sich für die Bildung des sekundären Sulfids durch Neutralisation des primären mit der äquivalenten Menge Natronlauge in der Tat die gemessene Wärmetönung von $+0.6$K ergeben. Die Wärmetönuug von -136.4K für den Vorgang $HS' = H^{\cdot} + S''$ ist keineswegs unmöglich, denn die Bildung des primären Anions ist ebenfalls mit grofser Wärmebindung verbunden, denn es ergibt sich aus Thomsens Messungen $H_2S = H^{\cdot} + HS' - 59.6$K.

Wenn so auch Thomsens Beweisführung für die fast vollständige Hydrolyse des Natriumsulfids in wässeriger Lösung nicht als unanfechtbar anerkannt werden darf, so nimmt gegenwärtig doch wohl die Mehrzahl der Chemiker diese Hydrolyse für die Monosulfide als tatsächlich bestehend an. Schon Heinrich Rose[1] tat dies, jedoch gelangt er zu der Ansicht, dafs Polysulfide nicht hydrolysiert seien. Die exakte Entscheidung dieser Frage mufs jedenfalls Anhaltspunkte für die Beurteilung der komplizierten Zustände liefern, die in den verschiedenen Polysulfidlösungen nach obigem augenscheinlich vorhanden sind. Während man nun zur Zeit Roses und Kolbes bezüglich solcher Fragen lediglich auf Vermutungen angewiesen war, hat uns die aufserordentliche Entwickelung der allgemeinen Chemie während der letzten 15 Jahre zahlreiche Mittel an die Hand gegeben, die Hydrolyse von Salzen ganz exakt messend zu verfolgen resp. auch aus der „Stärke“ der beteiligten Säuren und Basen zu berechnen. Es ist deshalb der Grad der Hydrolyse bei den verschiedenen Natriumsulfid- und Polysulfidlösungen nach der dilatrometrischen Methode von Karol Koehlichen[2] gemessen worden. Diese Methode, die zu den elegantesten und exaktesten gehört, die wir kennen, hat sich bei leichter Ausführbarkeit aufser-

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* **55** (1842), 533.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 171.

ordentlich bewährt. Sie beruht darauf, dafs Diacetonalkohol in wässeriger Lösung unter dem katalysierenden Einflufs von Hydroxylionen unter beträchtlicher Volumvermehrung gespalten wird. Die Dilation wird gemessen, die Geschwindigkeit derselben ist proportional der Konzentration der Hydroxylionen.

Der für die Messungen erforderliche Diacetonalkohol liefs sich nach den bisherigen Vorschriften für die Darstellung in nur sehr schlechter Ausbeute gewinnen. Nach folgendem Verfahren jedoch läfst er sich verhältnismäfsig gut bereiten.

Man gibt zu 100 g Aceton 20 g zerstofsenes festes Ätznatron und unter anhaltendem Schütteln ganz allmählig so viel Wasser, bis das Ätznatron fast vollständig gelöst ist, jedoch so wenig Wasser, wie irgend möglich. Dann schüttelt man kräftig noch 2 Tage lang bei Zimmertemperatur und läfst noch 1 bis 2 Tage lang bei möglichst tiefer Temperatur in Eis oder Kältemischung stehen. Letzteres beeinflufst die Ausbeute besonders günstig. Darauf übersättigt man die Lösung bei ebenfalls möglichst niederer Temperatur mit Kohlendioxyd und läfst den entstandenen Niederschlag, immer in der Kälte, einen Tag lang sich absetzen, worauf man filtriert. Hat man zum Lösen des Ätznatrons zu viel Wasser genommen, so bleibt jetzt eine schädliche Menge von Karbonat in Lösung, wodurch der entstandene Alkohol beim darauf folgenden Destillieren wieder zersetzt wird. Man verjagt dann die Hauptmenge des unveränderten Acetons durch kurzes Einwärmen auf dem Wasserbade und reinigt den anfangs noch wasserhaltigen Alkohol durch Fraktionieren zunächst im Vakuum, dann unter gewöhnlichem Luftdrucke.

Die Messungen der Hydrolyse des Sulfids und der Polysulfide wurden im Ostwaldschen Thermostaten durchgeführt, die Lösungen waren für den Alkohol fünfprozentig, für die Sulfide 0.100 resp. 0.0948 normal. Von den Messungen sollen hier nur zwei Reihen ausführlich mitgeteilt werden, die mit Na_2S und mit Na_2S_4 erhaltenen, erstere als Beispiel für schnellen, letztere als Beispiel für langsamen Reaktionsverlauf.

(S. Tabellen, S. 68.)

In der ersten Spalte nachstehender Tabellen sind die Zeiten aufgeführt, welche seit Beginn der Ablesungen verstrichen waren. Die Ablesungen begannen, sobald das Dilatometer nach dem Einstellen in den Thermostaten die Temperatur desselben, 25.0°, angenommen

Messung der Hydrolyse von 0.1 n. Na_2S.

	1	2	3
	Zeit in Minuten	Dilatometerstand	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{a - x_0}{a - x_t}$
1	0	604.1	
2	10	575.0	0.00980
3	15	562.5	986
4	20	551.5	986
5	25	541.8	984
6	30	533.0	985
7	35	525.2	984
8	40	518.3	983
9	45	512.0	984
10	50	506.3	986
11	60	497.0	984
12	∞	460.0	
			Mittel: $k = 0.00985$

Messung der Hydrolyse von 0.1 n. Na_2S_4.

	1	2	3
	Zeit in Minuten	Dilatometerstand	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{a - x_0}{a - x_t}$
1	0	237.2	
2	5	234.6	0.00147
3	10	232.0	148
4	15	229.5	148
5	20	227.0	148
6	30	222.2	148
7	40	217.9	145
8	50	213.2	146
9	60	209.0	146
10	105	191.3	145
11	155	174.0	147
12	220	155.1	149
13	300	138.0	148
14	445	116.6	147
15	625	101.9	144
16	∞	82.4	
			Mittel: $k = 0.00147$

hatte, was leicht am Beginn der gesetzmäſsigen Volumänderungen zu erkennen ist. Die zweite Spalte enthält die Ablesungen am Dilatometer, die dritte die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{a - x_0}{a - x_t},$$

worin bedeutet: t die Zeit der Ablesung, t_0 die Zeit der ersten Ablesung, $a - x_0$ die Dilatation von Beginn der Ablesungen zur Zeit t_0 bis zum Schlufs, und $a - x_t$ die Dilatation von der Zeit t bis zum Schlufs.[1] Wie man sieht, ist die Konstanz des Ausdruckes k eine ganz ausgezeichnete, ein sicheres Zeichen dafür, dafs die Versuche normal verlaufen sind. Nur bei der Lösung des primären Sulfids liefs die Konstanz zu wünschen übrig und zwar nahm die Konstante dauernd langsam zu, ein Zeichen, dafs sich die Hydroxylionenkonzentration in der Lösung langsam vergröfserte. Da diese Lösung für Hydroxylionen, wie sich weiter unten ergeben wird, nur etwa 0.0001 normal ist, so kann die Löslichkeit des Glases oder spurenweise Oxydation der Lösung durch Luftsauerstoff die Unregelmäfsigkeit schon hervorrufen.

Es wurden in der geschilderten Weise die folgenden Geschwindigkeitskonstanten gemessen:

$$Na_2S = 0.00985,\ Na_2S_2 = 0.00741,\ Na_2S_3 = 0.00414,$$
$$Na_2S_4 = 0.00147,\ Na_2S_{5.22} = 0.00071,\ NaHS = 0.000037.$$

Diesen Geschwindigkeiten proportional ist nach KOELICHENS Messungen die Hydroxylionenkonzentration, und zwar entspricht der Konstanten 0.02181 die Konzentration 0.08762, so dafs also ist die gesuchte Hydroxylionenkonzentration

$$C = k \frac{0.08762}{0.02181};$$

so berechnet sich aus obigen Resultaten für k die Hydroxylionenkonzentration für $^1/_{10}$ normal:

$$Na_2S = 0.0396,\ Na_2S_2 = 0.0298,\ Na_2S_3 = 0.0166,$$
$$Na_2S_4 = 0.0059,\ Na_2S_{5.22} = 0.00285,\ NaHS = 0.00015.$$

Diesen Konzentrationen der Hydroxylionen sind nun noch nicht die Konzentrationen der Natronlauge gleich, welche durch Hydrolyse der Sulfide in den Lösungen entstanden ist, sondern es kommt zu der ionisierten noch die ungespaltene Natronlauge dazu. Aus den Messungen KOELICHENS[2] läfst sich nun zunächst herleiten, wie grofs

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 156.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 261.

die Konzentrationen der Gesamtnatronlauge in den Lösungen sein würde, wenn andere Stoffe nicht mitgelöst wären. Es berechnen sich so die Konzentrationen von $NaOH + (Na^{\cdot} + OH')$ für:

$$Na_2S = 0.0412,\ Na_2S_2 = 0.0308,\ Na_2S_3 = 0.0170,$$
$$Na_2S_4 = 0.0059,\ Na_2S_{5.22} = 0.00285,\ NaHS = 0.00015.$$

Die Zahlen geben die Normalität an. Demnach wären die Konzentrationen des ungespaltenen Hydroxyds NaOH für:

$$Na_2S = 0.0016,\ Na_2S_2 = 0.0010,\ Na_2S_3 = 0.0004,$$
$$Na_2S_4 = 0.0000,\ Na_2S_{5.22} = 0.0000,\ NaHS = 0.0000.$$

Es mufs nun aber berücksichtigt werden, dafs in den Lösungen aufser der Natronlauge und ihren Ionen noch die Salze $NaHS_x$ und ihre Ionen $Na^{\cdot}$ und HS_x' sind. Durch die so entstandenen Natriumionen wird nun in bekannter Weise die Ionisation der Natronlauge beeinflufst, so dafs die neben den nachgewiesenen Hydroxylionenkonzentrationen vorhandenen Natriumhydroxydkonzentrationen gröfser sind, als oben angenommen. In der $^1/_{10}$ n. Na_2S-Lösung z. B. ist

die Konzentration des $NaOH + (Na^{\cdot} + OH') = 0.0412$,
„ „ „ $NaSH + (Na^{\cdot} + SH') = 0.0588$.

Nimmt man an, dafs das NaHS in dieser etwa 0.06 normalen Lösung zu etwa 86 % ionisiert ist, so ist die Konzentration der von ihm in die Lösung entsendeten Natriumionen etwa 0.0506 normal, so dafs die Lösung für Natriumionen insgesamt 0.0396 + 0.0506 = 0.0902 wäre. Wie oben berechnet ist, wäre die Konzentration des ungespaltenen NaOH für die $Na^{\cdot}$-Konzentration 0.0396 gleich 0.0016 für die $Na^{\cdot}$-Konzentration 0.0902 wäre sie demnach, da das Massenwirkungsgesetz wenigstens annäherungsweise gilt, $0.0016 \cdot \frac{0.0902}{0.0396} = 0.0036$, also $NaOH + (Na^{\cdot} + OH') = 0.0036 + 0.0396 = 0.0432$ in der $^1/_{10}$ normalen Natriumsulfidlösung. Mithin ist diese Lösung zu $100 \cdot \frac{0.0432}{0.0500} = 86.4$ Prozent hydrolysiert. Analog berechnet sich die Hydrolyse für:

$$Na_2S = 86.4\,\%,\ Na_2S_2 = 64.6\,\%,\ Na_2S_3 = 37.6\,\%,$$
$$Na_2S_4 = 11.8\,\%,\ Na_2S_{5.22} = 5.7\,\%,\ NaHS = 0.15\,\%.$$

Wie oben schon erwähnt ist, sind Anzeichen dafür vorhanden — weiter unten werden noch weitere, auch neue, mitgeteilt werden — dafs sich in den wässerigen Lösungen von den möglichen Sulfiden das Tetrasulfid mit ganz besonderer Vorliebe bildet. Es werden also die Gleichgewichte

$$3Na_2S_2 \rightleftarrows 2Na_2S + Na_2S_4 \text{ und}$$
$$3Na_2S_3 \rightleftarrows Na_2S + 2Na_2S_4$$

ziemlich weit zugunsten des Tetrasulfids ausgebildet sein. Wenn man die Annahme macht, dafs sich Di- und Trisulfid in Lösung nach diesen Gleichungen praktisch vollständig in Mono- und Tetrasulfid umsetzen, so kann man nach der Gesellschaftsrechnung die Hydrolyse der Di- und Trisulfidlösung, aus denen der Mono- und Tetrasulfidlösung berechnen. Man findet

für Disulfid $^2/_3 \cdot 86.4 + ^1/_3 \cdot 11.8 = 61.5$ statt 64.6,
für Trisulfid $^1/_3 \cdot 86.4 + ^2/_3 \cdot 11.8 = 36.7$ statt 37.6,

also eine recht gute Übereinstimmung, welche zeigt, dafs die fragliche Umsetzung in der Tat sehr weitgehend eingetreten sein kann.

In der folgenden Tabelle sind die zuletzt gewonnenen Resultate übersichtlich zusammengestellt:

Hydrolyse der $^1/_{10}$ n. Sulfidlösungen:

	1	2	3	4	5	6
	Zusammensetzung der Lösung	Geschwindigkeitskonstante	Hydroxylionenkonzentration	Natriumhydroxydkonzentrat.	Hydrolyse gefund.	Hydrolyse berechn.
1	Na_2S	0.00985	0.0396	0.0432	86.4 %	(86.4 %)
2	Na_2S_2	0.00741	0.0298	0.0323	64.6	61.5
3	Na_2S_3	0.00414	0.0166	0.0184	37.6	36.7
4	Na_2S_4	0.00147	0.0059	0.0059	11.8	(11.8)
5	$Na_2S_{5\cdot 22}$	0.00071	0.00285	0.00285	5.7	—
6	NaHS	0.000037	0.00015	0.00015	0.15	—

Heinrich Rose[1] hat zwar angenommen, dafs Natriummonosulfid in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten ist, bezüglich der Polysulfide jedoch kam er zu dem Resultat, dafs sie durch Wasser

[1] *Ann. Phys. Chem.* 55, 533.

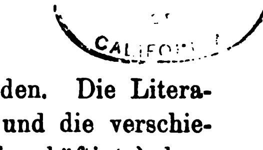
nicht zerlegt würden. Obige Zahlen zeigen, dafs die Verhältnisse tatsächlich ganz anders liegen, indem alle Polysulfide recht beträchtlich, die schwefelärmeren sogar sehr weitgehend gespalten sind. Ehe uns die gewaltige Entwickelung der allgemeinen Chemie während der letzten 15 Jahre die zahlreichen exakten Methoden zur Ermittelung solcher Verhältnisse an die Hand gab, konnten auch die hervorragendsten Chemiker über viele derartige Fragen der Chemie nur Vermutungen aussprechen, die wir jetzt leicht und exakt messend beantworten können. So verhält es sich auch mit der in der ganzen anorganischen und analytischen Chemie eine wichtige Rolle spielenden Hydrolyse.

Es ist interessant, dafs auch das saure, primäre Natriumsulfid NaHS in der zehntelnormalen, also keineswegs sehr verdünnten Lösung noch ziemlich beträchtlich, nämlich zu 0.15 % hydrolysiert wird. Auch James Walker[1] hat schon eine Angabe über die Hydrolyse dieses Salzes gemacht. Er hat dieselbe zwar nicht gemessen, sondern aus der elektrischen Leitfähigkeit des Schwefelwasserstoffwassers berechnet, also sein Resultat auf einem Wege erhalten, der mit dem unseren auch nicht das mindeste zu tun hat. Trotzdem sind beide Resultate identisch, denn Walker berechnet die Hydrolyse zu 0.14 %, während unsere Messung 0.15 % ergab. Derartige glänzende Übereinstimmungen von Resultaten, die auf gänzlich unabhängigen Wegen erhalten sind, gehören an sich zu den befriedigendsten Erscheinungen in den beschreibenden Naturwissenschaften, hier aber war die Übereinstimmung noch deshalb ganz besonders wertvoll, weil sie einige Bedenken zerstreuten, die wir anfangs gegen die von uns benutzte Methode hegten. Wir fürchteten nämlich einmal Störungen durch „Neutralsalzwirkung", dann einen selbständigen katalysierenden Einflufs des Anions HS'. Ein solcher Einflufs war in Hinblick auf die weitgehende Analogie im Verhalten der Schwefel- und der Sauerstoffverbindungen nicht unwahrscheinlich, das Anion HS' konnte ganz ähnlich wirken wie das Anion HO', und in bezug auf ersteres ist ja die fragliche Lösung etwa 0.08 normal. Unsere Bedenken erwiesen sich demnach als unbegründet.

Über die Konstitution der Polysulfide.

Unsere bezüglich der Hydrolyse der Sulfide gewonnenen Messungsresultate gestatten nun auch, eine alte Streitfrage bezüg-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 137—141.



lich der Konstitution der Polysulfide zu entscheiden. Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr umfangreich, und die verschiedenen Forscher, die sich mit dem Gegenstand beschäftigt haben, sind zu den allerverschiedensten Resultaten gelangt. Es mag hier schon bemerkt werden, dafs alle bisherigen Beweisführungen auf recht schwachen Füfsen stehen. FERD. HILLER[1] und EM. SCHÖNE[2] fassen die Polysulfide als Sulfate, Sulfite und Hyposulfite auf, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B.

$$\text{Natriumsulfat} \begin{matrix} Na{-}O \\ Na{-}O \end{matrix}{>}S{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \text{ und}$$

$$\text{Natriumpentasulfid} \begin{matrix} Na{-}S \\ Na{-}S \end{matrix}{>}S{<}\begin{matrix} S \\ S \end{matrix}$$

jedoch führen sie keine anderen Gründe für diese Auffassung an, als die stöchiometrische Übereinstimmung der Summenformeln. Dieser Auffassung hat sich später E. DRECHSEL[3] angeschlossen, der ihre Zulässigkeit durch die Tatsache zu erweisen suchte, dafs unter Umständen aus Polysulfiden durch Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff analog zusammengesetzte Sauerstoffsäuren entstehen. So liefert z. B., sehr anhaltendes Kochen von Pentasulfid mit Wasser Sulfat. Bei der grofsen Beweglichkeit der Atome in der anorganischen Molekel — deren Folge u. a. das fast vollständige Fehlen der Strukturisomerie in der anorganischen Chemie ist — wird jedoch niemand aus derartig gewaltsam erzwungenen und langsam verlaufenden Reaktionen ernstlich Strukturformeln herleiten wollen. Es wird sich auch zeigen, dafs die Auffassung DRECHSELS in der Tat falsch ist. Auch MENDELEJEFF[4] fafst die Polysulfide wie SCHÖNE und DRECHSEL als Sulfoschwefelsäuren auf, ohne experimentelle Begründung zuversuchen.

FRANKLAND schreibt in seinen „Lekture notes for Chemical Students“ die Strukturformeln der Polysulfide als Ketten zweiwertiger Schwefelatome, an deren Enden die Metallatome stehen, also z. B. für Pentasulfid

$$Na{-}S{-}S{-}S{-}S{-}S{-}Na.$$

Diese Schreibweise, welche die Vertreter der konstanten Valenz ja z. B. auch bei den Chlorsäuren anwenden, Kaliumperchlorat

---

[1] Lehrbuch der Chemie, Leipzig 1863, S. 179.
[2] *Ann. Phys. Chem.* **131** (1867), 407.
[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **4** (1871), 20.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 871.

K—O—O—O—O—Cl,

braucht wohl hier nicht weiter erörtert zu werden.

Sehr eingehend hat sich A. GEUTHER[1] in mehreren Arbeiten mit der Konstitution der Polysulfide befafst, ebenso sein Schüler HEINRICH BÖTTGER[2]. Letzterer sucht die Auffassung von DRECHSEL (s. oben) auf Grund der Tatsache als unhaltbar hinzustellen, dafs z. B. Bleihydroxyd im Pentasulfid nicht unter Bildung von Sulfat den zweiwertigen Schwefel durch Sauerstoff ersetzte

$$Na_2S_5 + 4\,Pb(OH)_2 = Na_2SO_4 + 4\,PbS + 4\,H_2O.$$

Das Pentasulfid verhielt sich vielmehr dem Bleihydroxyd gegenüber wie Monosulfidplus Schwefel, ebenso das Tetrasulfid. Wenn BÖTTGER nun aus dieser Tatsache schliefst, dafs die von DRECHSEL vertretene Auffassung unhaltbar ist, so ist dieser Schlufs nicht bindend. Denn wie durch viele Tatsachen erwiesen ist, sind die Polysulfidlösungen nicht einheitlich, es kommen vielmehr in ihnen infolge mannigfaltiger Dissoziationsvorgänge sehr verschiedene Molekelgattungen samt ihren Ionisationsprodukten vor, die durch entsprechend komplizierte Gleichgewichte untereinander in Verbindung stehen. So sind stets freier Schwefel und das Anion S'' in der Lösung vorhanden, die mit dem Anion S_x'' durch die Gleichgewichtsgleichung $S_x'' \rightleftarrows S'' + S_{x-1}$ verbunden sind. Kommen nun Bleiionen in die Lösung, z. B. durch Zusatz von Bleihydroxyd, so verschwinden sofort die Anionen S'' als unlösliches Bleisulfid aus der Lösung, das Gleichgewicht ist gestört, nach obiger Gleichung entstehen immer neue Mengen von S'' und S_{x-1} aus dem S_x'', mit anderen Worten die Lösung Na_2S_x mufs sich verhalten wie ein Gemisch von Monosulfid und Schwefel, wodurch der Beweisführung BÖTTGERS der Boden entzogen ist. Daraus erklärt sich auch, dafs die verschiedenen Polysulfide, die doch verschiedenen Oxydationstufen entsprechen würden, doch alle dieselben Reaktionsprodukte ergeben.

A. GEUTHER[3] schliefst sich dem Urteil HEINRICH BÖTTGERS vollkommen an, dafs die Polysulfide nicht den Schwefelsauerstoffsäuren entsprechen. Er geht aber weiter und stellt Konstitutionsformeln für die Polysulfide auf, die alle das gemein haben, dafs

[1] *Ann.* 224, 201—224 und 226 (1884), 232.
[2] *Ann.* 223 (1884), 335.
[3] *Ann.* 224, 201—224 und 226 (1884), 232—240.

der Schwefel stets zweiwertig, daſs Metall aber von wechselnder Wertigkeit angenommen wird. So soll z. B. sein:

K_2S_2: $S{=}K^{III}{-}S{-}K^{I}$
K_2S_3: $S{=}K^{III}{-}S{-}K^{III}{=}S$
K_2S_4: $S{=}K^{III}{-}S{-}K^{V}{<}^{S}_{S}$
K_2S_5: ${}^{S}_{S}{>}K^{V}{-}S{-}K^{V}{<}^{S}_{S}$ usw.

Die Gründe die GEUTHER, für diese Formeln anführt, sind nicht stichhaltig, da die von ihm als Stütze herangezogenen Tatsachen auch anders gedeutet werden können (vergl. oben bei BÖTTGER). Weiter unten werden diese Formelm als direkt nicht zutreffend nachgewiesen werden, allein schon die Tatsache widerlegt sie, daſs die Kaliumpolysulfidlösungen sich als Lösungen echter Kaliumsalze charakterisieren, d. h. daſs sie gewöhnliche Kaliumionen enthalten.

In neuester Zeit haben sich nun noch W. SPRING und J. DEMARTEAU[1] ausführlich mit der Konstitution der Polysulfide befaſst. Sie finden, daſs sich die Polysulfide bei der Umsetzung mit anorganischen Stoffen verhalten, als ob ihnen die Formel $K_2S.S_x$ zukomme, während sie mit Halogenalkylen nach der Formel $K_2S_2.S_n$ reagieren. (In diesen Tatsachen liegt, wie hier nebenbei bemerkt sein mag, keineswegs ein Wiederspruch, denn da, wie oben schon erörtert, in jeder Polysulfidlösung auch Monosulfid und Disulfid vorhanden ist, so ist es lediglich Sache der Reaktionsgeschwindigkeit, der Löslichkeiten und anderer Verhältnisse, welche der vorhandenen Stoffe vorherrschend oder praktisch ausschlieſslich reagieren). Die Verfasser meinen schlieſslich, nur zwei Schwefelatome seien derart mit dem Kalium verbunden, daſs sie der doppelten Umsetzung fähig seien, während sich die höheren Sulfide mit steigendem Schwefelgehalt sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen als auch ihrer chemischen Eigenschaften mehr und mehr den eigentlichen Lösungen näherten. Das zweite Schwefelatom soll hiernach eine ganz andere Rolle spielen, als das dritte, vierte und fünfte. Wir werden sehen, daſs auch diese Auffassung durch unsere Messungsresultate widerlegt wird. Es hatte sich ergeben, daſs alle Sulfide, selbst das mit Schwefel gesättigte $Na_2S_{5.22}$, schon in mäſsig verdünnter Lösung, $^1/_{10}$ normal, stark hydrolysiert sind, daſs

[1] *Bull. Soc. Chim. Par.* [3] 1, 311.

also die zugrunde liegenden Schwefelwasserstoffsäuren sehr schwache Säuren sind. Die stärkste von ihnen ist noch die schwefelreichste, bei welcher die Hydrolyse des Natriumsalzes aber immer noch 5.7 % beträgt, das heifst, diese Säure ist noch viel schwächer als Kohlensäure, deren sekundäres Natriumsalz in Lösung gleicher Konzentration nur zu 2.2 % hydrolysiert ist (nach KOELICHEN[1]).

Wie nun aus den zahlreichen diesbezüglichen Untersuchungen OSTWALDS und seiner Schüler hervorgeht[2], besteht zwischen der Konstitution und der Stärke der Säuren ein so inniger Zusammenhang, dafs sich derselbe durch Zahlen ausdrücken läfst. Während früher die „Stärke“ einer Säure ein recht vager Begriff war, hat OSTWALD gelehrt, die Stärke durch eine Mafszahl präzis anzugeben. Es ist deshalb auch möglich, aus der auf die eine oder die andere Art ermittelten Stärke einer Säure Schlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen. Wir wollen gestützt auf diese durch sehr zahlreiche Messungen nachgewiesenen Beziehungen die oben wiedergegebenen Auffassungen von der Konstitution der Sulfide kritisch beleuchten.

Nach der von FERD. HILLER, EM. SCHÖNE, E. DRECHSEL und MENDELEJEFF vertretenen Ansicht sollen die Polysulfide Sulfosulfate sein, das Pentasulfid also z. B.

$$\begin{matrix} Na—S \\ Na—S \end{matrix} > S \lessdot \begin{matrix} S \\ S. \end{matrix}$$

Die zugrunde liegende Säure, Perthioschwefelsäure, müfste eine sehr starke Säure sein, stärker als Schwefelsäure selbst, gerade so wie Schwefelwasserstoff eine stärkere Säure ist als Wasser. Es folgt das aus dem allgemeinen, durch sehr zahlreiche Messungen ohne Ausnahme bestätigten Gesetz, dafs eine Säure stärker wird, wenn in ihrer Molekel ein Element durch ein elektronegativeres Element ersetzt wird.[3] Da das Wasserstoffpentasulfid aber, wie oben nachgewiesen, eine weit schwächere Säure als Kohlensäure ist, so kann es nicht die Perthioschwefelsäure sein, und analoges gilt für die anderen Sulfide.

Die FRANKLANDsche Auffassung, illustriert durch die Formel Na—S—S—S—S—S—Na, wäre mit der beobachteten Stärke der Säuren schon eher in Übereinstimmung, doch müfste die Zunahme

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 173.
[2] Siehe OSTWALDS „Grundriss“, 3. Aufl., S. 524 ff.
[3] Beispiele siehe in OSTWALDS Grundriss.

der Azidität beim Eintritt der ersten Schwefelatome eine gröfsere, beim Eintritt der letzten eine kleinere sein. Im übrigen bedürfen diese Formeln wohl keiner weiteren Erörterung, da auch die neuerdings von BLANKSMA[1] zur Stütze angeführten Gründe ebensowenig beweiskräftig sind, wie alle anderen Beweisführungen, die mit Eingriffen in die leicht verschiebbaren Gleichgewichte der Systeme verbunden sind.

Die GEUTHERsche Auffassung, illustriert durch

$$\begin{matrix} S \\ S \end{matrix} \!\!> K^{V}-S-K^{III}=S,$$

ist bei weitem die unhaltbarste. Hiernach wären auch die Polysulfide Salze des gewöhnlichen Schwefelwasserstoffs, müssten also nicht nur wie die des letzteren hydrolysiert sein, sondern sogar noch beträchtlich mehr, da das Kaliumtrihydroxyd und das Kaliumpentahydroxyd, die diesen Salzen zugrunde liegen, weit schwächere Basen sein würden, als das Kaliummonohydroxyd, nach der allgemeinen Regel, dafs die höher oxydierten Hydroxyde der verschiedenwertigen Metalle schwächere Basen sind, als die weniger oxydierten (z. B. $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, $Mn(OH)_4$). Die Hydrolyse ändert sich aber gerade umgekehrt, als es die GEUTHERschen Formeln verlangen, folglich sind die letzteren unhaltbar.

Es bleibt als letzte der bisher vorgeschlagenen Formulierungen die von W. SPRING und J. DEMARTEAU übrig, $Na_2S_2.S_n$, nach welchen das dritte und die folgenden Schwefelatome in der Molekel eine ganz andere Rolle spielen sollen als die beiden ersten. Wäre das dritte und die folgenden Schwefelatome wirklich nur in dem Disulfid „gelöst", so wären Trisulfid, Tetrasulfid und Pentasulfid tatsächlich alle Salze des Wasserstoffdisulfids, müfsten also gleich hydrolysiert sein, denn durch physikalisches Lösen von Schwefel in diesen Disulfidlösungen kann die Hydrolyse nicht nennenswert beeinflufst werden. Da die Tatsachen ganz anders liegen, kann die vorgetragene Auffassung nicht richtig sein. Übrigens ist es nach allem, was wir über Lösungen wissen, ganz unverständlich, wie sich Schwefel in so grofsen Mengen in einer verdünnten wässerigen Salzlösung physikalisch auflösen soll. Auch bilden ja die verschiedenen Polysulfide unter günstigen Bedingungen wohl kristallisierte Stoffe.

Von den bisher vorgeschlagenen Formeln für die Polysulfide

---

[1] *Rec. de trav. chim. des Pays-Bas* **20** (1901), 146.

verträgt sich demnach keine mit den Tatsacheu. Eine sehr einfache Annahme ist nun die, dafs die Polysulfide analog den Polyjodiden gebaut sind, welch letztere doch wohl allgemein so aufgefafst werden, dafs das Jod des Monojodids das hinzutretende Jod bindet

$$K—J<^{J}_{J} \text{ und } K—J\equiv J_4.$$

Das Disulfid wäre $Na_2=S=S$, seine Säure $H_2=S=S$ mufs eine stärkere Säure sein, als $H_2=S$, gerade so wie Wasserstoffsuperoxyd $H_2=O=O$ ein stärkere Säure ist als Wasser, indem schwache Säuren, H_2O und H_2S, durch Addition negativer Atome, O und S, an die Molekel stets stärker werden. Die Formel des Wasserstoffsuperoxyds ist, nebenbei bemerkt, in letzter Zeit wieder des öfteren diskutiert worden. Wir vertreten die Auffassung, dafs Wasserstoffsuperoxyd in freiem Zustande tautomer ist, H—O—O—H und $H_2=O=O$, in welcher Form es sich ganz oder vorherrschend betätigt, ist lediglich Sache der Reaktionsgeschwindigkeit. In den meisten Fällen dürfte die zweite Formel der geeignetere Ausdruck für das Verhalten des Stoffes sein. Den höheren Sulfiden kämen dann analog die Formeln $Na_2=S.S_2$, $Na_2S \cdot S_3$ u.s.w. zu, wodurch die mit dem Schwefelgehalt immer mehr ansteigende Stärke der zugrunde liegenden Säuren vollständig erklärt wird. Da genügende Anhaltspunkte fehlen, ist es nicht angebracht, über nähere Konstitutionseinzelheiten zu spekulieren, ob z. B. das $Na_2=S.S_2$ als $Na_2=S=S=S$ oder als $Na_2=S<^{S}_{S}$ zu denken ist. Die zweite Auffassung hat mehr für sich als die erste, weil nach dieser nicht zu verstehen ist, dafs der Eintritt des fünften Schwefelatoms in so grofser Entfernung vom Wasserstoff noch so beträchtlich azidifizierend wirken sollte, wie es tatsächlich der Fall ist. Auch eine andere Tatsache, die unten noch mitzuteilen ist, spricht zugunsten der zweiten Formulierung.

Einfluss der Verdünnung auf die Löslichkeit des Schwefels in Natriumsulfid.

Nachdem durch vorstehendes die Kenntnis über den Zustand der Polysulfide in Lösung wesentlich gefördert ist, kann versucht werden, auch auf die Frage eine Antwort zu finden, warum die Löslichkeit des Schwetels in der Sulfidlösung bei steigender Verdünnung erst zu-, dann wieder abnimmt. Es ist zu bedenken, dafs

beim Verdünnen der konzentrierten Lösungen zunächst die Ionenspaltung beträchtlich zunimmt, während von einer gewissen Verdünnung an die Ionenspaltung als fast vollständig nicht mehr wesentlich wächst, während die Hydrolyse stärker und stärker einsetzt. Ersterer Vorgang vermehrt nun augenscheinlich die Menge der S''-Ionen, letzterer vermindert sie, bei einer gewissen Verdünnung werden sich beide Vorgänge gerade das Gleichgewicht halten. Nehmen wir nun an, dafs die S''-Ionen derjenige Bestandteil der Lösung sind, welche entweder allein oder doch vorherrschend die Auflösung des Schwefels besorgen, so wären die Tatsachen hierdurch erklärt, die maximale Löslichkeit des Schwefels fiele bei etwa $^1/_{16}$ normal mit der Verdünnung zusammen, bei welcher der entgegengesetzte Einflufs von Ionenspaltung und Hydrolyse sich kompensieren.

Mit diesem Erklärungsversuch sind bekannte Tatsachen in Übereinstimmung. So löst die Lösung des primären Sulfids Schwefel nicht (richtiger gesagt: nur sehr wenig) auf, sie enthält fast nur die Ionen Na˙ und HS', die lösenden Ionen S'' fehlen fast gänzlich. Nur in dem Mafse, wie durch Entweichen von Schwefelwasserstoff aus der Lösung die Bildung von S''-Ionen ermöglicht wird, wird allmählich Schwefel aufgenommen. Und umgekehrt fällt Schwefelwasserstoff aus den Polysulfidlösungen Schwefel, weil nach der Gleichung

$$S_x'' + H_2S \rightleftarrows HS' + HS' + (x - 1)S$$

weitgehend primäre Ionen entstehen, die den Schwefel nicht in Lösung erhalten können.

Der Erklärungsversuch wurde nun auch noch durch neue Messungen auf seine Zulässigkeit geprüft. Wenn die S''-Ionen das Lösende waren, mufste durch Zurückdrängung der Ionenspaltung die gelöste Schwefelmenge vermindert, durch Zurückdrängung der Hydrolyse aber die gelöste Schwefelmenge vermehrt werden. Zur Zurückdrängung der Ionenspaltung wurde der Schwefelnatriumlösung Chlornatrium zugesetzt, und zwar so viel, dafs die Lösung für letzteres Salz immer doppelt normal war. Folgendes sind die Resultate:

(S. Tabelle, S. 80.)

Das Resultat ist das Erwartete, die Löslichkeit des Schwefels ist durch das Natriumchlorid sehr beträchtlich vermindert. Das Maximum der Löslichkeit tritt hier früher auf, schon bei der Ver-

Löslichkeit von Schwefel in Na_2S + NaCl.

1	2	3
Normalität für Na_2S	x in dem entstandenen Na_2S_x	
	ohne NaCl	mit NaCl
$^1/_2$	4.984	4.509
$^1/_4$	5.115	4.549
$^1/_8$	5.222	4.583
$^1/_{16}$	5.239	4.555
$^1/_{32}$	5.198	4.475
$^1/_{64}$	5.034	4.235
$^1/_{128}$	4.456	3.680

dünnung $^1/_8$. Auch das war zu erwarten, denn da die Ionenspaltung vermindert ist, die Hydrolyse aber kaum, so mufs die Überkompensation der ersteren durch die letztere früher eintreten als ohne Kochsalz.

Als Gegenprobe war zu zeigen, dafs durch Zurückdrängen der Hydrolyse die Löslichkeit des Schwefels steigt. Zum Zurückdrängen der Hydrolyse waren Hydroxylione in die Lösung einzuführen, was durch Zusatz von Kaliumhydroxyd geschehen konnte. Natronlauge war natürlich nicht anwendbar.

Es erschien von vornherein zweifelhaft, ob die Versuche durchführbar sein würden, da ja Kalilauge Schwefel unter Bildung von Sulfid und Thiosulfat löst. Es war wieder, wie so oft, lediglich eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeiten, wenn der Schwefel wesentlich schneller von dem mit Kalilauge versetzten Sulfid gelöst wurde, als ihn die Kalilauge umwandelte, so war es wohl möglich, die Zunahme der Löslichkeit durch die Zurückdrängung der Hydrolyse nachzuweisen. Der Versuch hat die Nachweisbarkeit der Löslichkeitserhöhung glücklicherweise ergeben.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Geschwindigkeit zu gewinnen, mit der Schwefel durch Kalilauge gelöst wird, wurden einige Vorversuche angestellt. Zunächst wurde eine vierfach normale Kalilauge mit überschüssigem Schwefel bei 25° gerührt. In von Zeit zu Zeit entnommenen Proben wurde Sulfid und Thiosulfat durch Titration mit Jod bestimmt. Es verbrauchte 1 ccm der Kalilauge

nach $^1/_2$ Stunden 0.00 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung
„ 1 „ 0.05 „ „ „
„ 2 „ 0.20 „ „ „
„ 4 „ 1.15 „ „ „
„ 24 „ 12.25 „ „ „

Hiernach ist die Lösung erst nach 24 Stunden in bezug auf Sulfid normal geworden, sie enthielt zudem so viel Schwefel, als der Formel $K_2S_{4.85}$ entspricht. In der ersten Stunde ist die gelöste Schwefelmenge verschwindend klein.

Um zu sehen, wie schnell die Kalilauge den Polysulfidschwefel fortnimmt, wurde mit Schwefel gesättigte, zweifach normale Natriumsulfidlösung mit dem gleichen Volum doppelt normaler Kalilauge vermischt, so daſs die Mischung für Natriumsulfid und Kalilauge normal war. Direkt nach der Mischung entsprach die Zusammensetzung des Polysulfids der Formel $Na_2S_{4.840}$. Der Polysulfidschwefel ging nach dem Mischen ziemlich schnell zurück bis $Na_2S_{4.00}$, von da an nahm die Verschwindungsgeschwindigkeit des Schwefels plötzlich sehr stark ab, so daſs also auch hier wieder die Verbindung Na_2S_4 als eine ganz besonders beständige charakterisiert erscheint.

Wenn man nun die Löslichkeit des Schwefels in Sulfid bei Gegenwart von Kalilauge untersucht, so ist zu beachten, daſs durch die Reaktion unaufhörlich der Titer der Lösung in Bezug auf Sulfid wächst. Es ist also bei der Analyse der Gehalt an Sulfid und an freiem Polysulfidschwefel zu bestimmen, um zu erfahren, welcher Polysulfidformel die Zusammensetzung der Lösung entspricht.

Die unter Berücksichtigung aller dieser Umstände erhaltenen Resultate gibt die folgende Zusammenstellung, welche sich auf eine Lösung bezieht, die anfangs für $Na_2S_{4.840}$ und KOH normal war; Temperarur 15°:

Löslichkeit von Schwefel in Sulfidkalilauge.

1	2*	3*	4
Stunden seit der Mischung	x des entstandenen Na_2S_x ohne KOH	mit KOH	(3* : 2*) × 100
0	4.840	4.840	100.0
1/2	4.75	4.019	84.6
1 1/2	4.75	4.759	100.2
3 1/2	4.75	5.162	109
7 1/2	4.745	5.647	119
12	4.725	5.486	116

Wie ersichtlich, geht zunächst der relative Gehalt der Lösung an Polysulfidschwefel zurück, die Umwandlung des Schwefels durch

die Kalilauge überwiegt die Auflösung weiteren Schwefels. Durch den Vorgang wird die Konzentration und damit die Wirkung der Kalilauge kleiner, deshalb steigt die Schwefelmenge wieder, weil jetzt die Umwandlung langsamer wird als die Auflösung. Das x in Na_2S_x wird bald beträchtlich gröfser, als es bei Abwesenheit von Kalilauge überhaupt werden kann, wodurch der die Löslichkeit des Schwefels erhöhende Einflufs der Kalilauge nachgewiesen ist. Durch immer weiteren Verbrauch der Kalilauge geht schliefslich die Löslichkeit wieder zurück.

Bei einem weiteren Versuch wurde an Stelle des schon mit Schwefel gesättigten Polysulfids Natriummonosulfid mit Kalilauge, beide normal, mit Schwefel behandelt. Auch hier zeigte sich die die Löslichkeit erhöhende Wirkung der Hydroxylionen:

1	2*	3*	4
Stunden seit der Mischung	x des entstandenen Na_2S_x ohne KOH	mit KOH	$\frac{4^*}{3^*} \cdot 100$
6	4.765	5.290	111
24	4.755	5.207	109.5
64	4.753	5.152	108.4

Auch hier ist also die Löslichkeit um etwa 10 % gestiegen.

Um die Einwirkung von Kalilauge auf die verschiedenen Polysulfide noch näher zu studieren, wurden zweifach normale Lösungen von Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 und $Na_2S_{4.672}$ mit dem gleichen Volum vierfach normaler Kalilauge versetzt, so dafs die Lösungen nach dem Mischen für Sulfid normal, für Kalilauge zweifach normal waren. Nach 48 Stunden wurden die Lösungen analysiert. Es ergab sich:

$Na_2S_{2.000}$ war übergangen in $Na_2S_{1.999}$
$Na_2S_{3.000}$ „ „ „ $Na_2S_{2.999}$
$Na_2S_{4.000}$ „ „ „ $Na_2S_{4.000}$
$Na_2S_{4.672}$ „ „ „ $Na_2S_{4.009}$

Die ersten drei Lösungen waren demnach innerhalb der Versuchsfehler unverändert geblieben, während aus der letzten Lösung der über $Na_2S_{4.000}$ überschiefsende Schwefelgehalt fast quantitativ herausgelöst war. Der Dissoziationsdruck des Schwefels aus den Polysulfiden erleidet hiernach eine sehr plötzlich gröfser werdende Steigerung, wenn der Gehalt des Schwefels über den des Tetrasulfids

hinausgeht, oder, mit anderen Worten, das Tetrasulfid ist sehr viel beständiger als die höheren Sulfide.

Zur Prüfung des oben mitgeteilten Befundes, dafs die Hydrolyse der Sulfide umso vollständiger ist, je weniger Schwefel sie enthalten, wurden normale Lösungen von Na_2S, Na_2S_2, Na_2S_3 und Na_2S_4 auf ihre Gefrierpunktserniedrigung hin untersucht. Die hydrolysierten Mole müssen eine etwa $^4/_3$ mal so grofse Gefrierpunktserniedrigung geben, als die ungespaltenen, denn erstere liefern 4 Ionen, letztere 3 Ionen

$$Na_2S + H_2O = NaOH + NaSH = 2Na^{\cdot} + OH' + SH'$$
$$Na_2S_4 = 2Na^{\cdot} + S_4''.$$

Die normale Lösung des stark hydrolysierten Monosulfids mufs demnach wesentlich tiefer gefrieren, als das wenig hydrolysierte Tetrasulfid. Der Versuch hat diese Forderung der Theorie bestätigt.

1	2	3	4
	Gefrierpunkt gefunden	Gefrierpunkt berechnet	für Zerlegung in
Na_2S	$-3.571°$		
Na_2S_2	-3.016	-3.19	$^2/_3 Na_2S + ^1/_3 Na_2S_4$
Na_2S_3	-2.688	-2.80	$^1/_3 Na_2S + ^2/_3 Na_2S_4$
Na_2S_4	-2.421		

Die Hydrolyse der Disulfid- und der Trisulfidlösung liefs sich mit guter Annäherung aus derjenigen des Mono- und des Tetrasulfids berechnen, wenn man annahm, dafs Di- und Trisulfid weitgehend zerfallen nach den Gleichungen

$$3Na_2S_2 = 2Na_2S + Na_2S_4$$
$$3Na_2S_3 = Na_2S + 2Na_2S_4.$$

Ganz analog lassen sich, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, auch die Gefrierpunkte der beiden mittleren Sulfide mit genügender Annäherung berechnen.

Bei der Sättigung der verschiedenen Sulfidlösungen mit Schwefelwasserstoff wurde noch eine interessante Beobachtung gemacht. Durch die $^2/_5$ normalen Lösungen wurde zwölf Stunden lang bei 25° Schwefelwasserstoff geleitet und dann die Lösungen analysiert. Vom gefundenen Schwefelwasserstoff wurde jedesmal so viel abgezogen, als sich bei einem Parallelversuch in dem gleichen Volum Wasser gelöst hatte. Folgendes waren die Resultate:

Das Monosulfid Na_2S enthielt auf ein Na_2S 0.992 H_2S, es war also innerhalb der Versuchsfehler glatt NaHS entstanden.

Das Disulfid Na_2S_2 enthielt auf ein Na_2S_2 0.982 H_2S, es war also entstanden $Na_2S_2.H_2S$.

Das Trisulfid Na_2S_3 liefs Schwefel fallen und enthielt auf ein Na_2S_x 1.022 H_2S, es war demnach entstanden $Na_2S_x.H_2S$. Das x ist leider nicht bestimmt, es ist vermutlich gleich 2.

Das Tetrasulfid Na_2S_4 liefs Schwefel fallen und enthielt auf ein Na_2S_x 0.967 H_2S, es war demnach entstanden $Na_2S_x.H_2S$.

Das Pentasulfid Na_2S_5 liefs ebenfalls Schwefel fallen und enthielt auf ein Na_2S_x 0.982 H_2S, so dafs also auch hier $Na_2S_x.H_2S$ entstanden war.

Zusammenfassung.

Zum Schlufs sollen die wichtigsten Resultate vorstehender Arbeit nochmals kurz zusammengestellt werden:

1. Die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelnatriumlösung ist von der Temperatur zwischen 0° und 50° nahezu unabhängig, sie wird mit steigender Temperatur ein klein wenig geringer.

2. Die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelnatriumlösung ist in hohem Grade abhängig von der Verdünnung der letzteren. Sie ist am gröfsten in der $^1/_{16}$ normalen Lösung, wo die Zusammensetzung der Lösung der Formel $Na_2S_{5.24}$ entspricht.

3. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, dafs in den Lösungen nicht einheitliche Verbindungen vorhanden sind, dafs vielmehr komplizierte Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Stoffen bestehen, von denen sich das Tetrasulfid durch ganz besondere Beständigkeit auszeichnet.

4. Sämtliche Sulfide und Polysulfide sind in wässeriger Lösung stark hydrolysiert. Die Hydrolyse geht in regelmäfsiger Weise zurück, wenn der Schwefelgehalt der Lösungen steigt.

5. Die Auffassung der Polysulfide als Sulfosalze der Schwefelsauerstoffsäuren ist unhaltbar, ebenso die Geuthersche Auffassung als Schwefelwasserstoffsalze mehrwertigen Metalls. Auch die von Spring aufgestellten Formeln sind nicht zutreffend.

6. Die Polysulfide sind Salze der komplexen Schwefel-Schwefelwasserstoffsäuren $H_2S.S_x$, welche den komplexen Jod-Jodwasserstoffsäuren $HJ.J_2$ und $HJ.J_4$ analog gebaut sind.

Clausthal, i. Harz, Oktober 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1904.

Über die Bindung des Chlors in den kolloidalen Lösungen der Metallhydroxyde.

Von

RUDOLF RUER.

HANTZSCH und DESCH[1] haben darauf aufmerksam gemacht, dafs eine nach GRAHAMS Vorschrift bis zum Verschwinden der Chlorreaktion dialysierte kolloidale Lösung von Ferrihydroxyd noch ziemlich stark chlorhaltig ist. Das Chlor konnte nicht direkt, sondern erst nach Erwärmen mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt und bestimmt werden. Sie fanden dieses Verhalten auch noch bei sehr chlorreichen Lösungen und konstatierten gleichzeitig, dafs solche Lösungen stark sauer reagieren und eine nicht unbedeutende Leitfähigkeit besitzen. Sie folgern daraus, dafs diese Lösungen neben kolloidalem Ferrihydroxyd eine komplexe Ferrichlorwasserstoffsäure enthalten müssen. Analoge Beobachtunngen machten sie bei der Tonerde.

Bei der Untersuchung der Metazirkonsäure, über die ich demnächst berichten werde, hatte ich Gelegenheit, bei kolloidalen Lösungen von Zirkonhydroxyd ganz ähnliche Beobachtungen zu machen, die mich jedoch zu einer anderen Auffassung der Erscheinung führten. Die Lösungen wurden hergestellt durch Dialyse einer 3 % igen wässerigen Lösung von Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 + 8aq$ in KÜHNEschen Pergamentschläuchen. LOTTERMOSER[2] gibt allerdings an, dafs es nicht gelingt, durch Dialyse von Zirkonchlorid kolloidales Zirkonhydroxyd zu erhalten. Den Grund für das Mifslingen seiner Versuche vermag ich nicht anzugeben. Vielleicht

---

[1] *Lieb. Ann.* **323**, 28.

[2] LOTTERMOSER, „Über anorganische Kolloide". Stuttgart 1901. S. 9.

war die von ihm verwendete Membran nicht geeignet. Ich erhielt bei Präparaten verschiedener Herkunft, und zwar gleichgültig, ob dieselben im ursprünglichen Zustande verwendet oder ob sie nochmals durch Umkristallisieren gereinigt wurden, stets den gleichen Erfolg. Bei Verwendung dichter Schläuche verliert man höchstens 20 $^0/_0$ des angewandten Zirkons.

Wie in analogen Fällen, gelang es auch hier nicht, vollkommen chlorfreie Lösungen zu erhalten. Als 5 g $ZrOCl_2 + 8aq$ in 3 $^0/_0$ iger Lösung (= 166 ccm) bei täglich dreimaliger Erneuerung des Wassers 9 Tage lang dialysiert wurden, enthielt der auf 330 ccm angewachsene Dialysierinhalt nach dem Verdünnen auf 500 ccm

0.2958 Vol.-Proz. ZrO_2 und
0.0060 Vol.-Proz. Cl.

Im Dialysierschlauch fanden sich geringe Mengen ausgeschiedener Gallerte. Es scheint also, dafs ein Hydrosol mit geringerem Chlorgehalte, als die obigen Zahlen ergeben, nicht darstellbar ist, indem bei weiterer, allerdings sehr langsam erfolgender Chlorentziehung durch Dialyse der Übergang in das Gel erfolgt.[1] Natürlich können obige Zahlen keinen Anspruch auf strenge Gültigkeit machen. Die Lösung des Zirkonhydroxyds ist, ebenso wie die Lösungen anderer Metallhydroxyde, z. B. des Ferrihydroxyds um so unbeständiger und wird um so leichter durch Zusatz von Elektrolyten gefällt, je vollständiger man sie vom Chlor befreit hat. Es werden daher schliefslich die geringen Verunreinigungen des zur Dialyse verwendeten destillierten Wassers, eventuell auch die von demselben aus dem Glasgefäfse gelösten Spuren Alkalisilikate von Einflufs auf die Gelbildung sein können. Auch auf die Konzentration des Dialysierinhaltes wird es ankommen.

In einer solchen, im auffallenden und durchfallenden Lichte vollständig klaren Lösung läfst sich nun das Chlor nicht ohne weiteres durch Silbernitrat nachweisen. Versetzt man einige Kubikzentimeter mit einigen Tropfen $^1/_{10}$ normal-Silbernitratlösung, so bemerkt man keinen Niederschlag, sondern es zeigt sich nur ein geringes Opalisieren der Flüssigkeit. Nach einigen Minuten gelatiniert die Flüssigkeit durch die Wirkung des Silbernitrats (als Elektrolyten). Versetzt man nach dem Zusatze des Silbernitrats mit etwas Salpetersäure, so erhält man zwar eine ganz geringe Trübung, es gelingt

[1] Vergl. auch: van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* **36**, 382.

aber im allgemeinen nicht, dieselbe in der Kälte zum Absetzen zu bringen. Beim Erwärmen wird die Trübung stärker, und nach längerem Erhitzen setzt sich alles Chlor als Chlorsilber zu Boden. Man gewinnt also hier den Eindruck, als ob das Chlor in nichtionisierter Form zugegen wäre, indem es erst durch Zusatz von Salpetersäure und nachheriges Erwärmen mittels Silbernitrat gefällt werden kann. Es stellte sich jedoch heraus, dafs bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln ein Erwärmen zur Abscheidung des Chlorsilbers nicht notwendig war. Die Versuche wurden in einem Stöpselglase von 100 ccm Inhalt ausgeführt. Versetzt man etwa 50 ccm obiger Zirkonhydroxydlösung mit einigen Tropfen $^1/_{10}$ n. Silbernitratlösung und dann mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so gelingt es bei nachfolgendem kräftigen Schütteln in den meisten Fällen, das Chlorsilber zum Zusammenballen und Absetzen zu bringen. Durch weiteren Zusatz von Silbernitrat zum Filtrate und Kochen desselben überzeugt man sich, dafs sämtliches Chlor ausgefällt ist. Bei obigem Versuche ist ein irgendwie erheblicher Überschüfs von Silbernitrat zu vermeiden, ebenso auch eine zu geringe Menge, und das ist wohl der Grund, wefshalb derselbe nicht immer das erste Mal gelingt und wefshalb, wenn man mit kleinen Mengen, d. h. einigen Kubikzentimetern operiert, eine Abscheidung des Chlorsilbers ohne Erwärmen nicht erzielt wird. Auch auf die Reihenfolge des Zusatzes der Reagentien kommt es an. Setzt man zuerst Salpetersäure und dann Silbernitrat zu, so gelingt es bei einer so chlorarmen Lösung, wie obiger, nicht, das Chlorsilber in der Kälte zur Ausflockung zu bringen. Daher ist es auch nicht möglich, wenn man zuerst zu wenig Silbernitrat zugesetzt hat, diesen Fehler durch nachträglichen weiteren Zusatz von Silbernitrat zu korrigieren, wenn man schon mit Salpetersäure angesäuert hat.

Weniger Schwierigkeit bereitet die Ausfällung des Chlors aus Lösungen von kolloidalem Zirkonhydroxyd, welche etwas chlorreicher sind, wie das Verhalten einerLösung zeigt, welche durch dreitägiges Dialysieren (bei dreimaliger täglicher Erneuerung des Wassers) von 5 g $ZrOCl_2 + 8\,aq$ in 3 % iger Lösung hergestellt war. Das Volum der Lösung war auf 250 ccm angewachsen. Sie enthielt nach dem Verdünnen auf 500 ccm

0.2944 % ZrO_2
0.0272 % Cl.

Versetzt man eine solche Lösung mit einer hinreichenden Menge Silbernitrat, so bemerkt man ebenfalls nur eine geringe Opaleszenz. Ein Niederschlag bildet sich weder sofort, noch nach Ablauf von $^1/_2$ Stunde. Allmählich bemerkt man jedoch das Eintreten einer Trübung. Nach langem Stehen, etwa über Nacht, hat sich ein Bodensatz von Chlorsilber gebildet, der jedoch sehr fein ist und sich nicht filtrieren läſst. Eine Abscheidung des Zirkonhydroxyds als Gel tritt bei nicht allzugroſsem Zusatz von Silbernitrat nicht ein, die Lösung ist durch den Chlorgehalt gegen den Zusatz von Elektrolyten schon beständiger geworden.

Eine vollständige Abscheidung des Chlors als Chlorsilber läſst sich leicht erreichen, wenn man nach dem Zusatz einer hinreichenden Menge $^1/_{10}$ n-Silbernitrat mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure ansäuert und dann kräftig schüttelt. Das Chlorsilber ballt sich zusammen und setzt sich zu Boden; in der Flüssigkeit ist kein Chlor mehr nachweisbar. Ein Überschuſs von Silbernitrat ist hier nicht störend, daher gelingt der Versuch hier auch in allen Fällen, selbst wenn er mit nur kleinen Mengen der Zirkonlösung ausgeführt wird.

Schlieſslich sei noch das Verhalten einer noch chlorreicheren kolloidalen Zirkonlösung beschrieben, welche durch nur eintägige Dialyse (= dreimaliger Erneuerung des Wassers) von 5 g $ZrOCl_2$ + 8 aq in 3 $^0/_0$ iger Lösung erhalten war. Der Dialysierinhalt war auf 230 ccm angewachsen, er wurde auf 500 ccm verdünnt und enthielt nun

0.3200 $^0/_0$ ZrO_2
0.0486 $^0/_0$ Cl.

Eine solche schon recht chlorreiche Lösung gab, mit einem Überschuſs von $^1/_{10}$ n-Silberlösung versetzt, nur eine geringe Trübung, bei darauffolgendem Zusatz von Salpetersäure entstand sofort ein Niederschlag, der sich beim Schütteln leicht zusammenballte. Das Filtrat war chlorfrei. Durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat und nachfolgendes Schütteln lieſs sich aber hier, im Gegensatze zu den beiden chlorärmeren Lösungen, auch ohne Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor vollständig ausfällen.

Das vorstehend beschriebene Verhalten dieser drei kolloidalen Lösungen von Zirkonhydroxyd läſst es nun höchst unwahrscheinlich erscheinen, daſs in denselben das Chlor in komplexem Zustande ent-

halten sein sollte. Die Tatsache, dafs bei steigendem Chlorgehalte die Leichtigkeit der Ausfällung des Chlors zunimmt, spricht eher dafür, dafs das kolloidale Zirkonhydroxyd die Ausfüllung des Chlors hindert, und zwar um so stärker, in je gröfserem Überschufs es dem Chlor gegenüber vorhanden ist. Wir fassen den Vorgang daher so auf, dafs das in den kolloidalen Zirkonhydroxydlösungen enthaltene Chlor als Salzsäure oder Zirkonchlorid resp. Zirkonoxychlorid (welche wegen der relativ guten Leitfähigkeit der Lösungen zum Teil dissoziirt sein müssen), vorhanden ist, und dafs sich daher bei Zusatz von Silbernitrat Chlorsilber bildet, welches aber nicht ausfällt, sondern durch die Wirkung des kolloidalen Zirkonhydroxyds kolloidal gelöst bleibt.

Dafs ein an sich unbeständiges Kolloid durch die Gegenwart eines beständigen Kolloids selbst beständiger wird, dafür sind viele Beispiele bekannt. Bredig[1] hat für diese Erscheinung eine, wie mir scheint, ganz einleuchtende Erklärung gegeben. Dieselbe stützt sich auf die Erfahrungstatsache, dafs ein Kolloid zumeist undurchlässig für ein zweites Kolloid ist. Jedenfalls geht aus den bisherigen Untersuchungen[2] mit ziemlicher Sicherheit hervor, dafs die gegenseitige Einwirkung kolloidal gelöster Stoffe auf physikalische Ursachen zurückzuführen ist. Besonders einige organische Kolloide erweisen sich in hohem Grade befähigt, als Schutzkolloide (um eine von W. Biltz[3] vorgeschlagene kurze Bezeichnung zu gebrauchen) zu wirken. Die durch Vergleichung dieser Fähigkeit in einem bestimmten Falle gewonnene „Goldzahl“ wird von Zsigmondy[4] als Mittel zur Klassifikation, Unterscheidung und sogar zur angenäherten Bestimmung der Kolloide vorgeschlagen. Ein dem unsrigen ganz analoges Beispiel für kolloidale Schutzwirkung ist die zuerst von Monckhoven[5] beobachtete Tatsache, dafs Bromsilber nicht ausfällt, wenn man eine wässerige Gelatinelösung von Silbernitrat mit einer ebensolchen von Bromkalium versetzt. Cohen[6] konnte durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisen, dafs eine vollständige Umsetzung zu Bromsilber stattgefunden hat.

---

[1] Bredig, Anorganische Fermente. Leipzig 1901. S. 19.

[2] Vergl. W. Biltz, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1095. — Bredig, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9**, 738.

[3] l. c.

[4] *Zeitschr. analyt. Chem.* **40**, 697.

[5] Photographische Mitteilungen 1879, Bd. X, S. 174.

[6] Eder, Jahrbuch für Photographie 1895, S. 103.

LOBRY DE BRUYN[1] hat für die Fähigkeit der Gelatinelösung, die sichtbare Fällung vieler unlöslicher Körper zu verhindern, noch viele Beispiele beigebracht, so zeigen Chlorsilber, Jodsilber, verschiedene Hydroxyde der Schwermetalle usw., wenn sie in Gelatinelösung entstehen, das gleiche Verhalten wie Bromsilber. Dieselbe Wirksamkeit, wie Gelatine zeigen, wie LOTTERMOSER und v. MEYER[2] und PAAL[3] beobachteten, verschiedene Eiweifsstoffe und deren Derivate, man benutzt diese Eigenschaft zur Darstellung von Eisen und Silber enthaltenden Arzneimitteln. Wesentlich erscheint nach den vorausgehenden Darlegungen, besonders wenn man die BREDIGsche Theorie zugrunde legt, die Tatsache, dafs Chlorsilber an sich fähig ist, kolloidale Lösungen zu bilden. Nun zeigt der in sehr verdünnten Lösungen von Salzsäure durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag von Chlorsilber in der Tat ein Verhalten, welches darauf hinzuweisen scheint, dafs zuerst eine kolloidale Lösung von Chlorsilber entsteht. Versetzt man nämlich eine etwa 0.002 normale Lösung von Salzsäure mit $^1/_{10}$ n Silbernitratlösung, so bemerkt man keinen Niederschlag, sondern nur eine bläuliche Opaleszenz. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen ist die Flüssigkeit schon etwas trüber geworden, und beim Stehen über Nacht bildet sich ein Bodensatz von Chlorsilber. Versetzt man nach dem Zusatz des Silbernitrats mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so entsteht sofort eine deutliche Trübung, und das ausgeschiedene Chlorsilber ballt sich beim Schütteln zu Flocken zusammen. Auch ohne Ansäuern mit Salpetersäure läfst sich durch Zusatz von konzentrierter Silbernitratlösung bei nachfolgendem Schütteln das Chlorsilber zum Zusammenballen bringen. Wir finden hier bei allerdings ganz aufserordentlich verdünnter Salzsäure ein ähnliches Verhalten, wie es die oben beschriebene, chlorreichste Lösung von kolloidalem Zirkonhydroxyd zeigt. Wenn diese Versuche auch nicht mit aller Schärfe beweisen, dafs sich hier zuerst eine, unter den obwaltenden Verhältnissen freilich sehr unbeständige kolloidale Lösung von Chlorsilber gebildet hat, so ist auf jeden Fall durch die Untersuchungen von LOTTERMOSER und v. MEYER[4], welche das Hydrosol des Chlorsilbers durch Einwirkung von Chlor auf das Hydrosol des

---

[1] K. Akademie, Amsterdam, 25. Juni 1898; *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* **19**, 236. 251.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **56**, 241.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2206; **37**, 124.

[4] *Journ. prakt. Chem.* [2] **56**, 241 und **57**, 540.

Silbers darstellten, die Existenzfähigkeit des Chlorsilbers im kolloidalen Zustande nachgewiesen.

Ich glaube durch obige Versuche gezeigt zu haben, dafs das Verhalten der kolloidalen, chlorhaltigen Zirkonhydroxydlösungen keine Veranlassung zur Annahme einer komplexen Zirkonchlorwasserstoffsäure gibt, dafs sich vielmehr der Vorgang durch die Annahme einer spezifischen Wirkung des kolloidalen Zirkonhydroxyds, durch die das Ausfällen des Chlorsilbers gehindert wird, in Analogie mit bei andern Kolloiden beobachteten Erscheinungen bringen läfst.

Es erschien wünschenswert, an einem weiteren Beispiele zu prüfen, ob diese Anschauung der Verallgemeinerung fähig ist. Ich wählte dazu das letzthin von Hantzsch und Desch[1] untersuchte kolloidale Eisenhydroxyd und stellte durch Auflösen von gefälltem Eisenhydroxyd in Eisenchlorid eine Lösung von kolloidalem Ferrioxychlorid her, welche in 100 ccm

0.752 g Fe_2O_3 und
0.220 g Cl enthielt.

Versetzt man 25 ccm einer solchen Lösung mit 5 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung, so entsteht kein Niederschlag, sondern die einzige Veränderung besteht darin, dafs die vorher in auffallendem und durchfallendem Lichte klare Flüssigkeit nun in auffallendem Lichte etwas getrübt erscheint. Auch nach achttägigem Stehen war die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte klar geblieben. Zusatz von mehr Silbernitratlösung bewirkt, dafs die Flüssigkeit milchig getrübt wird, ein Niederschlag setzt sich jedoch auch jetzt nicht ab. Säuert man diese Lösung mit Salpetersäure stark an, so setzt sich nach kurzer Zeit ein sehr eisenreicher Niederschlag ab. Die Tatsache, dafs sich derselbe nicht filtrieren läfst und dafs beim Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit und Auffüllen mit Wasser wieder eine milchige Flüssigkeit entsteht, die der obigen vollkommen gleicht und aus der sich ein Niederschlag nicht absetzt, deutet darauf hin, dafs der Niederschlag die gemischten Hydrosole des Eisenhydroxyds und des Chlorsilbers enthält.

Die Ausfällung des Chlors als Chlorsilber gelingt erst, nachdem man das Kolloid durch Kochen mit Salpetersäure vollständig zerstört hat, was sich durch Verschwinden der dunklen Farbe und Übergang in ein helles Gelb sehr deutlich bemerkbar macht.

---

[1] l. c.

Durch einen einfachen Versuch läfst sich hier zeigen, dafs sich die Annahme einer spezifischen schützenden Wirkung des kolloidalen Eisenhydroxyds unter keinen Umständen vermeiden läfst. Dialysierte man nämlich die obige Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser während ca. 12 Stunden, so enthielt die Aufsenflüssigkeit

0.0056 % Fe_2O_3
0.0760 % Cl.

und gab, als man zu 25 ccm derselben 1 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung zusetzte, sofort eine dichte Trübung, die sich bei weiterem Zusatz von Silbernitrat stark vermehrte und beim Schütteln zu einem flockigen Niederschlage von Chlorsilber zusammenballte.

Im Gegensatze hierzu zeigte der Dialysierinhalt, welcher nach der Dialyse

0.7032 % Fe_2O_3
0.1388 % Cl

enthielt, ganz das Verhalten der ursprünglichen Lösung, bei Zusatz von 5 ccm $^1/_{10}$ normal Silbernitratlösung zu 25 ccm der Lösung blieb dieselbe in durchfallendem Lichte vollkommen klar.

Die Aufsenflüssigkeit enthält ohne Zweifel gewöhnliche Salzsäure. Nun kann der Dialysierinhalt jedenfalls nicht weniger Salzsäure enthalten, als die Aufsenflüssigkeit. Er kann im besten Falle, nach Eintritt des Gleichgewichtes, d. h. wenn das osmotische Gefälle 0 geworden ist, gerade so viel enthalten, und enthält, solange das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, sogar weniger Salzsäure als die Aufsenflüssigkeit.

Wir haben also zwei Flüssigkeiten, von denen die erste, fast eisenfrei, höchstens so viel Salzsäure enthält wie die zweite, die aufserdem eine beträchtliche Menge kolloidalen Eisenhydroxyds enthält, und von diesen gibt bei Zusatz gleicher Mengen Silbernitrat die erste einen Niederschlag von Chlorsilber, während die zweite klar bleibt. In diesem Falle kann man also unter keinen Umständen umhin, dem kolloidalen Eisenhydroxyd eine fällungshindernde Wirkung gegenüber dem Chlorsilber zuzuschreiben, und wenn man das tut, liegt kein Grund mehr zur Annahme einer komplexen Ferrichlorwasserstoffsäure vor. Ein Teil des Chlors kann natürlich als kolloidales Oxychlorid zugegen sein.

Das kolloidale Eisenhydroxyd eignet sich für einen derartigen Versuch besonders gut, da es eine besonders starke Schutzwirkung

ausübt, man also sehr chlorreiche Lösungen, die demgemäfs an die Aufsenflüssigkeit viel Salzsäure abgeben, verwenden kann.

Es besteht wohl kein Bedenken, die oben für kolloidales Zirkonhydroxyd und kolloidales Ferrihydroxyd gezogenen Schlüsse auf die analog hergestellten kolloidalen Lösungen anderer Hydroxyde, soweit sie ein gleiches Verhalten zeigen, zu verallgemeinern.

Zusammenfassung.

An den Beispielen des Zirkonhydroxyds und Eisenhydroxyds wurde gezeigt, dafs die durch Dialyse der Chloride erhaltenen, stets noch chlorhaltigen kolloidalen Lösungen das Chlor als Salzsäure oder Metallchlorid resp. Oxychlorid und zwar teilweise in dissoziiertem Zustande enthalten. Die Erscheinung, dafs in diesen Lösungen das Chlor nicht ohne weiteres durch Silbernitrat nachgewiesen werden kann, sondern dafs zu diesem Zwecke mit Salpetersäure angesäuert und eventuell gekocht werden mufs, ist auf eine spezifische Wirkung des kolloidalen Hydroxyds zurückzuführen, durch die das gebildete Chlorsilber kolloidal in Lösung gehalten wird. Das betreffende Hydroxyd wirkt also dem Chlorsilber gegenüber als „Schutzkolloid". Zur Annahme komplexer Metallchlorwasserstoffsäuren liegt kein Grund vor.

Göttingen, Institut für anorgan. Chemie der Universität, November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1904.

Die Doppelcyanide des Kupfers.

Von

HERMANN GROSSMANN und PETER VON DER FORST.

Im Vergleich zu den Halogenosalzen zeichnen sich die Cyanoverbindungen durch eine ziemliche Einförmigkeit der Typen aus. So zeigen sämtliche Salze der komplexen Silber-, Nickel-, Eisen- und Platincyanwasserstoffsäuren denselben Typus.

Etwas gröfsere Mannigfaltigkeit herrscht bei den Doppelcyaniden des Zinks und des Kadmiums,[1] entsprechend der auch bei den Halogenosalzen vorhandenen Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Kalium-, Natrium- und Erdalkalisalze. Die gröfste Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der festen Verbindungen zeigen die Doppelcyanide des einwertigen Kupfers. Hier haben wir nicht weniger als fünf durch verschiedene Verbindungen gut charakterisierte Typen. Eine analytische und physikalisch-chemische Bearbeitung dieses Gebietes erschien uns bei der Bedeutung, welche den Doppelcyaniden des Kupfers in der analytischen Chemie zukommt, von Interesse, da die bisher vorliegenden Angaben nur vereinzelt und zum Teil ohne genügende analytische Belege sind.

Im folgenden seien die wichtigsten Resultate dieser Arbeit angegeben und in bezug auf nähere Angaben über Darstellung und die genauen Analysenresultate auf die Dissertation des einen von uns hingewiesen.[2]

Sehen wir vom Wassergehalt der Verbindungen ab, so ergibt eine Übersicht über die Resultate folgendes Bild: (R = K, Na, $^1/_2$ Ba usw.).

---

[1] LOEBE, Dissertation: Über Zink und Kadmiumcyanide 1902.
[2] P. VAN DER FORST, Dissertation, Würzburg 1904.

I. $RCu_2(CN)_3$	II. $R_2Cu_3(CN)_5$	III. $RCu(CN)_2$	IV. $R_2Cu(CN)_3$	V. $R_3Cu(CN)_4$
$KCu_2(CN)_3$	$Rb_2Cu_3(CN)_5$	$KCu(CN)_2$	—	$K_3Cu(CN)_4$
$NaCu_2(CN)_3$	$Cs_2Cu_3(CN)_5$	$NaCu(CN)_2$	$Na_2Cu(CN)_3$	$Na_3Cu(CN)_4$
$NH_4Cu_2(CN)_3$	—	$NH_4CuCN)_2$	—	—
$LiCu_2(CN)_3$	—	$RbCu(CN)_2$	—	—
—	—	$CsCu(CN)_2$	$Cs_2Cu(CN)_3$	—
—	$CaCu_3(CN)_5$	$BaCu_2(CN)_4$	$BaCu(CN)_3$	—
—	—	$SrCu_2(CN)_4$	$CaCu(CN)_3$	—
—	—	$MgCu_2(CN)_4$	—	—

Der Kupfergehalt sinkt von I—V, während der Gehalt an Alkalimetall steigt. Besonders bemerkenswert sind die Unterschiede, welche die Alkalimetalle und die Erdalkalien unter sich und innerhalb der einzelnen Gruppen in der Zusammensetzung der Einzeltypen aufweisen.

I. Verbindungen vom Typus $RCu_2(CN)_3$.

Bisher war nur das Kaliumsalz $KCu_2(CN)_3.H_2O$ bekannt. Von Schiff und Becchi[1] zufällig gefunden, wurde es später von Itzig[2] bei der Einwirkung von Kupferrhodanür auf Kaliumcyanid erhalten. Vor einiger Zeit fanden Treadwell und von Girsewald,[3] dafs bei der Einwirkung von Kupfercyanür auf Cyankalium diese Verbindung entstehe. Dieser Befund steht im Widerspruch mit Rammelsberg,[4] dem wir die besten Beobachtungen über die Kaliumdoppelcyanide verdanken. Er erhielt beim Studium derselben Reaktion zuerst immer nur die Kaliumverbindung $KCu(CN)_3$ vom Typus III. Wir haben die Versuche von Treadwell und von Girsewald wiederholt; es gelang uns jedoch niemals, bei noch so schnellem Arbeiten die Verbindung $KCu_2(CN)_3H_2O$ frei von dem ebenfalls etwas schwer löslichen zweiten Salz zu erhalten, dagegen lieferte die Methode von Itzig die Verbindung in tadelloser Reinheit. An Stelle des Rhodanürs läfst sich übrigens auch Kupferjodür verwenden, dagegen nicht Kupferchlorür und -bromür, bei deren Einwirkung auf Kaliumcyanid stets nur $KCu(CN)_3$ erhalten wurde. Die Analyse der schwer löslichen Kristalle, die nach Entfernung des überschüssigen Jodürs bereits aus der warmen Lösung kristallisierten, ergab die Formel $KCu_2(CN_3H_2O$.

[1] Schiff und Becchi, *Ann. Chem.* **138**, 25—36.
[2] Itzig, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1902), 106.
[3] Treadwell und v. Girsewald, *Z. anorg. Chem.* **38** (1904), 92—100.
[4] Rammelsberg, *Pogg. Ann.* **42**, 124—29.

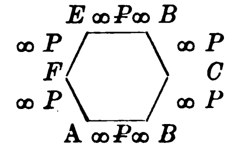
	Berechnet:	Gefunden:		
H_2O	6.86 %	7.26 %	7.01 %	7.02 %
Cu	48.46	47.94	48.47	48.81
K	14.92	14.46		15.39
CN	29.76	30.34		29.18
	100.00 %	100.00 %		100.00 %

Ganz abweichend von diesem Verhalten des Kaliumsalzes ist die Darstellungsweise des Natriumcuprocyanids, welches demselben Typus angehört. Hier führt die Einwirkung des Rhodanürs und des Jodürs auf das Alkalicyanid nicht zum Ziele, dagegen gelingt die Darstellung durch Absättigen sehr konzentrierter Cyannatriumlösung (mindestens 10 g in 150 ccm) mit Kupfercyanür. Verdünntere Lösungen führen nur zum Natriumsalz des Typus III, ebenso entsteht diese Verbindung bei der Einwirkung von Kupferchlorür und -bromür. Die stets in nicht sehr grofser Menge erhaltenen glänzenden, farblosen Kristalle dürfen nicht lange in der Lösung bleiben, da sonst die Gefahr vorliegt, dafs sich das folgende Salz $NaCu(CN)_2.2H_2O$ beimischt.

Die Analyse ergab die Formel $NaCu_2(CN)_3.2H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:		
Cu	48.12 %	48.41 %	48.23 %	48.28 %
Na	8.72	8.48	8.23	8.59
CN	29.55	29.58	30.15	29.69
H_2O	13.61	13.48	13.39	13.44
	100.00 %	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Das Salz wird durch Wasser zersetzt, indem sich Kupfercyanür abscheidet. Es zeigen sich sehr gut ausgebildete[1] monokline Formen. Die Ausbildung ist vorzugsweise eine tafelförmige. Unter dem Mikroskope sieht man fast regelmäfsige Hexagone, deren begrenzende Formen wohl wie folgt zu interpretieren sind. In beifolgender Form sei von oben betrachtet:



[1] Die hier mitgeteilten kristallographischen Angaben sind von Herrn Hülsewig, Mineralogisches Institut Münster i. W.

Es treten die folgenden begrenzenden Formen auf: Die Basis *OP*, das Prisma ∞P und ein Orthopinakoid $\infty \bar{P} \infty$. Bisweilen sind die Ecken *F* und *C* noch abgestumpft durch Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$, so dafs die Querschnitte einen rechteckigen Habitus annehmen etwa in der folgenden Figur:

$\infty \bar{P} \infty$

∞P		∞P
$\infty \breve{P} \infty$		$\infty \breve{P} \infty$
∞P		∞P

$\infty \bar{P} \infty$

Ein Ammoniumsalz von der Formel $NH_4Cu_2(CN)_3$ beschreibt LALLEMAND,[1] jedoch fehlen Analysenresultate.

TREADWELL und VON GIRSEWALD[2] erhielt aus Kupferoxyd, Ammoniak und Blausäure eine wasserhaltige Verbindung $NH_4Cu_2(CN)_3$. H_2O. Wir erhielten dieselbe Verbindung durch Lösen von Kupfercyanid in konzentriertem, überschüssigem Ammoniumcyanid (aus konzentriertem Ammoniak und 12 % Blausäure erhalten). Es schieden sich meist prachtvolle, prismatische Nadeln aus, welche die Zusammensetzung $NH_4Cu_2(CN_3).H_2O$ besafsen.

	Berechnet:	Gefunden:		
Cu	52.69 %	52.49 %	52.67 %	52.34 %
NH_4	7.49	7.60	7.32	
CN	32.36	52.39	32.49	31.91
H_2O	7.45	7.52	7.52	
	100.00 %	100.00 %	100.00 %	

Wasserklare, farblose und prismatische Nadeln mit ausgesprochener Zwillingsbildung; beim Erhitzen geben sie Ammoniumcyanid und Wasser ab. Wasser bewirkt sofort Zersetzung unter Abscheidung von Kupfercyanür. Die Angaben GIRSEWALDS finden also Bestätigung. Aufser dieser Verbindung existiert jedoch noch eine weitere, die bei den Salzen vom Typus III besprochen wird.

Die bisher einzige isolierte Lithiumverbindung gehört gleichfalls zum Typus I. Es ist wahrscheinlich, dafs noch weitere Verbindungen existieren. Als Ausgangspunkt für die Darstellung dürfte sich

[1] LALLEMAND, *Compt. rend.* 58 (1864).
[2] WERNER, *Z. anorg. Chem.* 19, 175.

Lithiumhydrat an Stelle des von uns benutzten Karbonats wegen der leichteren Löslichkeit in Wasser empfehlen. Das dargestellte Lithiumsalz besitzt die Formel $LiCu_2(CN)_3.3H_2O$, also den gröfsten Wassergehalt, entsprechend den sonst vielfach beobachteten Regelmäfsigkeiten.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	47.76 %	47.85 %	48.06 %
Li	2.64	2.73	2.28
CN	29.33	29.33	29.96
H_2O	20.27	20.09	10.70
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Dieses Salz hat die Form prismatischer Nädelchen, welche durch Wasser allmählich zersetzt werden und beim Erhitzen ihren Glanz verlieren.

II. Verbindungen vom Typus $R_2Cu_3(CN)_5$.

Von diesem Typus leiten sich drei Salze ab, je eine Rubidium-, Cäsium- und Calciumverbindung.

Die Rubidiumverbindung entstand beim Absättigen von Rubidiumcyanidlösung mit Kupferjodür. Auch hier führte, wie beim Kaliumsalz diese Methode zu einem kupfercyanürreicheren Salz, denn die Absättigung des Cyanids mit Kupfercyanür ergab wie dort ein Salz des Typus III. Die Rubidiumverbindung ist wasserfrei und besitzt die Formel $Rb_2Cu_3(CN)_5$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	38.79 %	38.54 %	39.00 %
Rb	34.73	34.62	34.67
CN	26.48	26.84	26.33
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Die Kristalle bestehen aus kleinen oktaederartigen Blättchen, welche in Wasser schwer löslich sind. Reines Wasser zersetzt auch die Salze dieses Typus unter Abscheidung von Kupfercyanür.

Zur Darstellung der Cäsiumverbindung wurden 20 g Cäsiumkarbonat mit der entsprechenden Menge Kupfercyanür und Blausäure unter Kühlung behandelt. Die etwas eingeengte Flüssigkeit wurde darauf im Vakuumexsikkator der Verdunstung überlassen.

Nach ungefähr acht Tagen setzten sich auf dem Boden des Gefäfses schöne Kristalle ab.

$Cs_2Cu_3(CN)_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	32.51 %	32.66 %
Cs	45.30	45.88
CN	22.19	21.46
	100.00 %	100.00 %

Diese Verbindung kristallisiert in schönen vier- und sechsseitigen würfelförmigen Kristallen, welche in ihrem Verhalten der Rubidiumverbindung gleichen. Im Verhalten des Rubidium- und Cäsiumcyanids wiederholt sich der Unterschied, welchen Kalium- und Natriumsalz zeigen.

Ferner gehört zu diesem Typus ein Calciumsalz, welches sich durch seine Zusammensetzung charakteristisch von den übrigen Erdalkalisalzen unterscheidet, die zu dem folgenden Haupttypus III gehören.

Äquimolekulare Mengen Calciumoxyd und Kupfercyanid werden unter steter Kühlung mit Blausäure behandelt. Die Lösung wurde nach Filtration eingeengt und der Verdunstung an der Luft ausgesetzt. Schon am folgenden Tage schofs ein Salz in Form langer, prachtvoller Nadeln an. Die Analyse ergab die Formel $CaCu_3(CN)_5 . 8H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	37.77 %	37.91 %	37.34 %
Ca	7.94	8.36	8.26
H_2O	28.51	28.42	28.31
CN	25.78	25.31	26.09
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Die Kristalle bestehen aus langen, rhombischen, prismatischen Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben. Sie sind farblos und wasserklar. Beim Entwässern schmelzen dieselben im Kristallwasser. Durch Wasser werden sie ebenfalls sogleich zersetzt.

III. Verbindungen vom Typus $RCu(CN)_2$.

In diesem Haupttypus gehört das lange bekannte Kaliumsalz $KCu(CN)_2$, welchen sich je eine Natrium-, Ammonium-, Rubidium-,

Cäsium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumdoppelverbindung anschliefsen.

Den Angaben RAMMELSBERGS, TREADWELLS und GIRSEWALDS über das Kaliumsalz haben wir nichts hinzuzufügen. Die Formel bestätigte eine neuerdings ausgeführte Analyse.

Das wasserhaltige Natriumsalz wurde bereits früher von dem einen von uns dargestellt.[1]

Die Formel $NaCu(CN)_2.2H_2O$ wurde gleichfalls bestätigt. Etwas leichter löslich als das Kaliumsalz kann dieses Doppelsalz leicht durch Einwirkung der Kupferhaloide, des Rhodanürs und des Cyanürs auf Natriumcyanid erhalten werden.

Das zu diesem Typus gehörige Ammoniumsalz wurde erhalten, als die von den Kristallen der vorher beschriebenen Ammoniumverbindung $NH_4Cu_2(CN)_3.H_2O$ befreite Lösung bei 70° vorsichtig eingeengt wurde. Aus der konzentrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne Blättchen der neuen Verbindung aus von der Formel $NH_4Cu(CN)_2$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	47.55 %	47.61 %	47.23 %
NH_4	13.59	13.20	13.78
CN	38.95	39.19	38.99
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Die farblosen und wasserklaren Kristalle haben die Form von rhombischen Blättchen, deren umgrenzende Formen neben der Basis OP nach je ein Makro- und Brachypinakoid sein dürften. Bei sehr langsamer Kristallisation kann man prachtvolle Kristalle von ziemlicher Gröfse erhalten.

Die Blättchen glänzen perlmutterartig, während die durch langsame Kristallisation gröfser ausgebildeten Blättchen von mehr prismatischer Form klar und durchsichtig erscheinen.

Zur Darstellung der Rubidiumverbindung wurde Rubidiumkarbonat bei Gegenwart von Kupfercyanür mit der theoretischen Menge 12 % Blausäure behandelt, wobei stets stark gekühlt wurde. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert, wobei keine Zersetzung eintrat. Als erster Anschufs kristallisierte beim Erkalten eine reichliche Menge der neuen Verbindung von der Formel $RbCu(CN)_2$.

---

[1] GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1902), 1600.

	Berechnet:	Gefunden:	
Rb	42.47 %	42.28 %	42.72 %
Cu	31.63	31.92	31.31
CN	25.90	25.80	25.97
	100.00 %	100.00 %	100.09 %

Die Kristalle bestehen aus rhombischen Tafeln mit den Formeln wie nachfolgende Figur:

$\infty P\bar{\infty}$

∞P ∞P
$\infty P\breve{\infty}$ $\infty P\breve{\infty}$
∞P ∞P

$\infty P\bar{\infty}$

Sie sind farblos und durchsichtig.

Als zweiter Anschufs bei der Absättigung von Cäsiumcyanid mit Kupfercyanür tritt wie beim Ammoniumsalz eine Verbindung dieses Typus auf, die aber wasserhaltig ist. $CsCu(CN)_2 1^1/_2 H_2O$.

Die schön glänzenden, farblosen Nadeln werden beim Erhitzen unter Wasserverlust undurchsichtig.

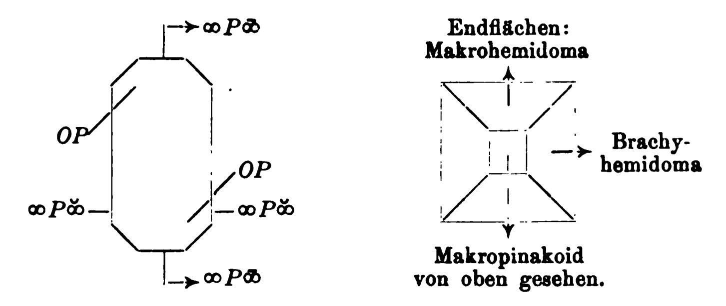
	Berechnet	Gefunden
Cu	23.08 %	22.81 %
Cs	48.22	48.84
CN	18.91	19.01
H_2O	9.79	9.34
	100.00 %	100.00 %

Die Salze der Erdalkalien zeichnen sich durch ziemlich grofse Stabilität, denn man kann ihre Lösungen bequem eindampfen, ohne Zersetzung befürchten zu müssen. Schon ihre Existenz spricht für den stark komplexen Charakter der Kuprodoppelcyanide, der auch aus ihrem sonstigen Verhalten hervorgeht. Durch reines Wasser werden sie sämtlich gesetzt. Alle Verbindungen sind wasserhaltig, verlieren ihr Wasser jedoch beim Erhitzen auf 120° ohne Zersetzung zu erleiden. Sie kristallisieren vorzüglich, zum Teil in mehreren Formen. Bisher war nur ein Baryumsalz bekannt, dem Weselsky[1] die Formel $BaCu_2(CN)_4.1H_2O$ zuschreibt. Wir konnten jedoch niemals, trotz vielfacher Versuche, ein Salz mit diesem Wassergehalt gewinnen, sondern erhielten stets das in zwei Formen kristallisierende Doppelcyanid von der Formel $BaCu_2(CN)_4 4H_2O$.

[1] Weselsky, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 2 (1869), 590.

	Berechnet:	Gefunden:		
Cu	28.86 %	28.96 %	28.99 %	29.10 %
Ba	31.17	30.81	30.90	31.37
H_2O	16.34	16.49	16.80	15.81
CN	23.63	23.74	23.31	23.72
	100.00 %	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Schmale, lange, tafelförmige Kristalle, die dem rhombischen System angehören, dieselben sind optisch zweiachsig positiv. Die die Kristalle umgrenzenden Formen sind folgende: Vorwiegend ist die Ausbildung nach der Basis *O P* in den 1 cm und darüber langen Kristallen, nur schmal tritt ein Brachypinakoid ∞P∞̆ auf; an den Enden treten je zwei Brachy- und Makrohemidomen, die durch ein Makropinakoid gerade abgestumpft werden. Parallel dem Brachypinakoid sind die Kristalle äufserst fein gestreift, was auf eine deutliche Spaltbarkeit in dieser Richtung hindeuten dürfte. Die einzelnen Figuren mögen noch in nachfolgender Skizze aufgeführt werden.



Neben der tafelförmigen Ausbildung treten auch sehr gut ausgebildete rhombische Pyramiden mit ziemlich langer Vertikalachse auf. Letztere Form kristallisierte stets nach der tafelförmigen aus.

Die Strontium- und Magnesiumverbindungen zeigten besonders intensiv eine Erscheinung, welche auch bei der Darstellung anderer Cyanverbindungen beobachtet wurde, aber bisher nicht erklärt werden konnte, nämlich das Auftreten einer Purpurrotfärbung der Lösung. Beide Verbindungen sind auch die einzigen Vertreter dieser Metalle, während neben der Baryumverbindung eine zweite existiert. Das Calzium schliefst sich, wie schon erwähnt, nicht den übrigen Erdalkalimetallen an, sondern zeigt andere Verbindungstypen.

Das Strontiumsalz besitzt die Formel:

$$SrCu_2(CN)_4.8\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:		
Cu	27.47 %	27.21 %	27.36 %	26.97 %
Sr	18.93	19.33	18.91	18.80
H_2O	31.10	30.62	31.74	
CN	22.50	22.84	21.94	
	100.00 %	100.00 %	100.00 %	

Auch diese Kristalle werden durch Wasser zersetzt. Sie bestehen aus monoklinen Tafeln mit vorwiegender Ausbildung der Basis OP mit Ortho- und Klinopinakoid. Sie sind farblos und wasserklar. Beim Entwässern schmelzen die Kristalle im Kristallwasser und erscheinen zuletzt als eine weifse undurchsichtige Masse.

$\infty P \infty$ orthos

$\infty \grave{P} \infty$ | OP | $\infty \grave{P} \infty$

$\infty P \infty$ orthos

Auslöschung gegen $\infty \grave{P} \infty = 48^0 36$! Neben $\infty P \infty$, $\infty \grave{P} \infty$ und OP treten noch folgende Formen an einigen Kristallen auf. Es sind:

$\infty P \infty$ orthos

∞P / \ ∞P

$\infty \grave{P} \infty$ | OP | $\infty \grave{P} \infty$

∞P \ / ∞P

$\infty P \infty$ orthos

Das Magnesiumsalz, dessen Existenz bei der Tendenz so vieler Magnesiumdoppelcyanide zum sofortigen Zerfall besonders bemerkenswert ist, besitzt die Formel:

$$MgCu_2(CN)_4.11\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	28.04 %	28.32 %	28.43 %
Mg	5.37	5.58	5.61
H_2O	43.64	44.04	44.11
CN	22.95	22.06	21.85
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Die Kristalle bestehen aus kleinen monoklinen Nadeln mit der Auslöschung 25 %. Auslöschung wurde gemessen gegen das Klinopinakoid. Sie sind farblos und klar. Beim Entwässern schmelzen dieselben im Kristallwasser, wobei das Endprodukt bei der Gewichtskonstanz eine porzellanartige, spröde Masse darstellt.

IV. Verbindungen vom Typus $R_2Cu(CN)_3$.

Während es nicht gelingt, eine Kaliumverbindung dieses Typus zu isolieren, existiert eine Natriumverbindung $Na_2Cu(CN)_3.3H_2O$, die der eine von uns früher beschrieben hat.

Molekulargewichtsbestimmungen durch die Methode der Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeitsmessungen sollten zur Entscheidung der Frage dienen, ob dieser Verbindung wie auch den Salzen des Typus $R_3 \mid Cu(CN)_4$ die einfache Formel oder die Doppelformel $R_4 \mid Cu_2(CN)_6$ resp. $R_6 \mid Cu_2(CN)_8$ zukommen.

Treadwell und Giersewald schliefsen aus ihren Molekulargewichtsbestimmungen auf die Doppelformel. Da aber der Unterschied für $\frac{K_3 \mid (CuCN)_4}{4}$ und $\frac{K_6 \mid Cu_2(CN)_8}{7}$ nicht erheblich ist und in verdünnter Lösung die Abspaltung von Alkalicyanid auftritt, so kann diese Bestimmungsmethode keinen direkten Aufschlufs geben. Mit gröfserer Sicherheit kann man aber aus den Leitfähigkeitsmessungen unter Berücksichtigung der Ostwald-Arrheniusschen Regel über die Basizität der Säuren schliefsen, dafs den Salzen $Na_2Cu(CN)_3$ und $K_3Cu(CN)_4$ resp. $Na_3Cu(CN)_4$ die einfache Formel zukommt; wie beim Kaliumzink- und Kaliumkadmiumcyanid ist beim Natriumkupferzyanid $\Delta_{1024-32} < 20$, hier macht sich gleichfalls der Dissoziationsrückgang infolge der Abspaltung von Alkalicyanid in der Verminderung der theoretischen Differenz 20 geltend. Der Betrag an freiem Alkalicyanid läfst sich nicht angeben. Jedenfalls geht aus der Molekulargewichtsbestimmung und der Leitfähigkeitsmessung hervor, dafs der Betrag mit zunehmender Verdünnung steigt.

Leitfähigkeitsbestimmung: $t = 25^0$.

$Na_2Cu(CN)_3.3H_2O$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Delta_{1024} - \Delta_{32}$
$\Delta =$	102.7	105.1	109.9	113.2	115.5	117.2	$\Delta = 14.5.$

Zum Vergleich seien die Werte von WALDEN[1] für das analoge Salz $K_2Zn(CN)_4$ angeführt:

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
$\Lambda =$	117.5	121.5	124.6	127.4	129.8	132.4	$\Delta = 14.9$

Molekulargewichtsbestimmung.

Versuch 1.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche im Liter 5.8693 g enthielt.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.166^0$

$$m = 65.4$$

$$m : M = 65.4 : 187.82 = 1 : 2.89.$$

Versuch 2.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche im Liter 2.9346 g enthielt.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.096^0$

$$m = 56.5$$

$$m : M = 56.5 = 187.82 = 1 : 3.32.$$

Als Endprodukt der Einwirkung von Kupfercyanid auf Cäsiumcyanid wurde aus der syrupösen Mutterlauge in Wasser leicht lösliche, luftbeständige Blättchen isoliert, die ein Cäsiumsalz dieses Typus darstellen.

Die Analyse ergab die Formel:

$$Cs_2Cu(CN)_3.H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	14.95 %	15.00 %	15.10 %
CS	62.46	62.12	62.36
CN	18.36	18.20	17.77
H_2O	4.23	4.68	4.77
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Ferner sei ein Baryumsalz erwähnt, welches in geringer Ausbeute in Form derber prismatischer Nadeln erhalten wurde, als 2 Mol Atzbaryt mit 1 Mol Kupfercyanür mit der theoretischen

[1] WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 375.

Menge Blausäure behandelt wurden. Diese Verbindung wird, wie das im Filtrat als Hauptprodukt erhaltene Salz $BaCu_2(CN)_4.4H_2O$ durch Wasser zersetzt.

Seine Zusammensetzung ist

$$BaCu(CN)_3.3H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	19.09 %	12.26 %	19.42 %
Ba	41.20	40.58	40.44
CN	16.21	16.70	16.56
H_2O	33.50	23.46	23.58
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Als Endprodukt der Einwirkung von Kupfercyanür auf Calciumcyanid wurde eine in bis zu 5 cm langen Nadeln kristallisierende Verbindung dieses Typus erhalten. Die Formel ist

$$C_2Cu(CN)_3.4H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	25.05 %	25.35 %	25.07 %
Ca	15.80	15.42	15.58
H_2O	28.36	28.72	28.61
CN	30.79	30.51	30.74
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Die Kristalle sind farblos, wasserklar und bestehen aus langen prismatischen Nadeln, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. An der Luft sind sie beständig. Beim Entwässern werden sie trübe. Andere Typen als die beiden angegeben, konnten beim Calcium nicht dargestellt werden.

Auf den charakteristischen Unterschied in der Zusammensetzung der Calcium- und der übrigen Erdalkalisalze ist schon vorher aufmerksam gemacht worden.

V. Verbindungen vom Typus $R_3Cu(CN)_4$.

Das wasserfreie Kaliumsalz dieses Typus ist lange bekannt. Die konzentrierte Lösung dieser Verbindung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, während die Salze aller anderen Typen partiell Kupfersulfid niederfallen lassen. In verdünnter Lösung bei Abwesenheit von weiterem Kaliumcyanid tritt infolge Abspaltung von

KCN partielle Fällung ein.[1] Auch aus den Molokulargewichtsbestimmungen und den Leitfähigkeitsmessungen geht diese Tatsache hervor.

$\varDelta_{1024-32}$ ist für das Kaliumsalz 21.4, für das Natriumsalz 20.6. Käme dem Salz die Formel $K_6Cu_2(CN)_8$ zu, so wäre entsprechend der erwähnten OSTWALDschen Regel, $\varDelta_{1024-32}$ mindestens 40 bis 60 Einheiten.

Vom Kaliumsalz haben bereits TREADWELL und GIRSEWALD Molekulargewichtsbestimmungen unternommen. Unsere Resultate decken sich, was die experimentelle Seite anbetrifft, mit ihren Angaben.

Versuch 1.

Angewandt wurden 20 ccm einer Lösung, welche im Liter 8.9128 g $K_3Cu(CN)_4$ enthielt.

Die Gefrierpunktserniedrigung $\varDelta = 0.22^0$.

Gefrierpunktskonstante für Wasser = 18.5.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht m

$$\text{zu } m = 74.9$$

Das gefundene Molekulargewicht ($m = 74.9$) verhält sich also zum wirklichen Molekulargewicht ($M = 285.21$) wie 1 : 3.8. Es ist demnach die Hauptmenge des Salzes in die Ionen $[K]_3$ und $[Cu(CN)_4]$ gespalten.

Versuch 2.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche 4.4564 g im Liter enthielt.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung:

$\varDelta = 0.112^0$

$$m = 73.6$$

$$m : M = 73.6 : 285.21 = 1 : 3.87.$$

Versuch 3.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche 2.2282 g im Liter enthielt.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung:

$\varDelta = 0.063^0$

$$m = 65.4$$

$$m : M = 65.4 : 285.21 = 1 : 4.3.$$

---

[1] Vergl. TREADWELL und GIRSEWALD, l. c.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dafs das Salz $K_3Cu(CN)_4$ nicht beständig ist, sondern in sehr verdünnter Lösung hydrolytisch zersetzt wird.

$$K_3Cu(CN)_4 \rightleftarrows K_2Cu(CN)_3 + KCN$$
$$K_2Cu(CN)_3 \rightleftarrows KCu(CN)_2 + KCN$$
$$KCu(CN)_2 \rightleftarrows CuCN + KCN.$$

Die Leitfähigkeitsmessungen bei 25° ergaben:

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024-32}$
$\Lambda =$	127.6	133.8	138.5	143.6	146.5	149	$\Delta = 21.4$

Das Natriumsalz dieses Typus kristallisiert langsam aus einer konzentrischen Lösung von Kupfercyanid in Natriumcyanid. Beachtenswert ist hierbei die grofse Wärmemenge, die bei der Reaktion frei wird. So wurde beim Lösen von 38 g CuCN und 61 g NaCN in 100 ccm Wasser eine Temperatur von 85° beachtet.

Aus der stark konzentrierten Lösung kristallisierten nach längerem Stehen farblose Blättchen, die stark hygroskopisch sind. Es wurden zwei Anschüsse untersucht.

$Na_3Cu(CN)_4 . 3H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	21.88 %	22.66 %	21.62 %
Na	23.77	24.30	24.08
H_2O	18.59	16.25	16.02
CN	35.76	36.79	38.28
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Die Kristalle sind farblose, dünne, sechsseitige, sehr hygroskopische Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Form der Kristalle.
Beim Entwässern werden sie undurchsichtig.

Schwefelwasserstoff bringt in der wässerigen Lösung keine Fällung hervor.

Wegen der hygroskopischen Eigenschaft ist dieses Salz sehr schwer an der Luft vollständig trocken zu erhalten.

Die für H_2O zu niedrig gefundenen Zahlenwerte rühren von dem Trocknen über Schwefelsäure her. Im übrigen besitzt es die-

selben Eigenschaften wie das luftbeständige RAMMELSBERGsche Kaliumsalz.

Die Molekulargewichtsbestimmungen und die Leitfähigkeitsmessungen vervollständigen die Ergebnisse am Kaliumsalze.

Molekulargewichtsbestimmung.

Versuch 1.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung von 7.4034 g im Liter.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.24^0$

$$m = 57.1$$

$$m : M = 57.1 : 236.91 = 1 : 4.13.$$

Versuch 2.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung von 3.7017 g im Liter.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.128^0$

$$m = 53.5$$

$$m : M = 53.5 : 236.91 = 1 : 4.43.$$

Versuch 3.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung von 1.8508 g im Liter.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.069^0$

$$m = 49.6$$

$$m : M = 49.6 : 236,91 = 1 : 4.77.$$

Leitfähigkeitsmessung $t = 25^0$

$$Na_3Cu(CN)_4.3H_2O$$

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
$\Lambda =$	108.2	114.8	118.1	123.6	126.2	128.8	$\Delta = 20.6$

Zum Vergleich sei die Leitfähigkeitsbestimmung des Kaliumferricyanids angeführt.[1]

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
$\Lambda =$	121.3	129.5	137.1	143.6	148.4	153.0	$\Delta = 31.7$

Die Salze der Typen I bis III sind wegen ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser zu physikalisch-chemischen Messungen nicht geeignet.

Erwähnt sei noch besonders, daſs die Ansicht von der einfachen Zusammensetzung der Kuprodoppelcyanide, welche nur 1 Atom

[1] WALDEN, *Z. phys. Chem.* 1, 541.

Kupfer im Molekül annimmt, sehr stark durch die Messungen von Bodländer[1] und Kunschert gestützt wird.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut der Universität Münster begonnen. Der physikalisch-chemische Teil wurde in Würzburg ausgeführt.

Herrn Geh. Rat Prof. Salkowski (Münster i. W.) Herrn Prof. Manchot (Würzburg) sprechen die Verfasser für die liebenswürdige Überlassung von Apparaten und ihr freundliches Interesse ihren besonderen Dank aus.

[1] Bodländer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3933. — Kunschert, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 359—377 (367 ff.).

Berlin, 27. Oktober 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1904.

Über Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

F. Haber und G. van Oordt.

Eine kurze Notiz von Perman[1] in den Chem. News, welche uns etwas verspätet zu Gesicht kommt, läſst erkennen, daſs der Verfasser mit Versuchen zur Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes beschäftigt ist, nachdem er früher den Zerfall des Ammoniaks mit Atkinson[2] untersucht hat. Wir sehen uns deshalb veranlaſst, einer ausführlicheren Mitteilung vorgreifend, die wir später zu machen beabsichtigen, einige Zahlen anzugeben, die wir über die Lage des Gleichgewichts festgestellt haben. Wir sind so vorgegangen, daſs wir einen Strom von reinem Ammoniak über feinverteiltes Eisen bei hoher Temperatur führten, die Zersetzungsprodukte von Ammoniak befreiten, und sie über eine weitere Menge feinverteilten Eisens leiteten, dessen Temperatur dieselbe war, die wir bei der Zerlegung des Ammoniaks angewandt hatten. Dabei bildete sich aus dem Stickstoff und Wasserstoff eine gewisse Menge Ammoniak neu, welche wiederum aus dem Gasstrom entfernt wurde und es blieb ein aus Stickstoff und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:3 zusammengesetztes Restgas übrig.

Die Gewichtsmenge des Ammoniaks, welche bei dem Zersetzungsvorgang unverändert blieb, die Gewichtsmenge ferner, welche bei dem Bildungsvorgang neu entstand und die Bestimmung des Restgasvolumens, seiner Temperatur und seines Druckes erlauben, wie leicht zu erkennen ist, ein Urteil darüber, ob das Gleichgewicht erreicht ist, und bei welcher Zusammensetzung der Gasmasse es liegt. Wir

---

[1] Perman, *Chem. News* **90** (1904), 182.

[2] Perman u. Atkinson, *Chem. News* **90** (1904), 13.

haben stets trockene Gase verwendet und bei Drucken gearbeitet, die vom gewöhnlichen Atmosphärendruck nicht wesentlich verschieden waren. Als Heizraum dienten beidseitig glasierte Porzellanrohre. Die Temperatur war nahe an 1000° C. Das verwendete Eisen war aus Eisenoxolat im Ammoniakstrome dargestellt. Als Träger des feinverteilten Metalles diente feinfaseriger Asbest, der durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure, Glühen im Wasserstoffstrom und erneutes Auskochen mit Salzsäure zuvor gereinigt war. Zur Kontrolle wurden einige gleichartige Versuche mit Nickel gemacht, bei welchen reine Kieselsäure als Träger dieses Metalles diente. Zu dem Ende war mit Nickelnitrat getränkte Kieselsäure im Wasserstoffstrom erschöpfend geglüht worden. Das Ammoniak wurde aus dem Gasstrom durch titrierte Schwefelsäure entfernt und maſsanalytisch bestimmt. Die Beschreibung der verwickelten Apparatur, welche zur Ausführung erforderlich war, wollen wir an dieser Stelle der Kürze wegen unterlassen. Doch sei bemerkt, daſs gegen das Eindringen von Luft besondere Vorsorge getroffen und die Berührung ammoniakhaltigen Gases mit Kautschukstopfen und -Ligaturen vermieden war.

Das Ergebnis der Versuche bestand darin, daſs bei Benutzung beider Metalle das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht und zahlenmäſsig bei sehr kleinen Ammoniakgehalten gefunden wurde. Nickel erwies sich dabei als ein träger Katalysator gegenüber dem Eisen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle vereinigt.

	Kontaktmetall	Restgas (0° u. 760 mm) besteh. aus $^1/_4$ N_2 plus $^3/_4$ H_2	Von 1000 Teilen NH_3 blieben unzerfallen	Statt 1000 Tln. NH_3 entstanden	Temperatur in ° C.
1	Eisen	14.509 l	←— 0.98 —→		1057 ± 23[1]
2	„	17.948 l	←— 0.46 —→		1037 ± 17
3	„	15.706 l	0.20	0.26	1024 ± 19[2] (± 10)
4	„	16.530 l	0.21	0.14	1010 ± 10 (ca. + 15)
5	„	13.786 l	0.23	0.16	1009 ± 6 (ca. − 4)
6	„	16.863 l	0.15	0.14	1016 ± 4 (ca. + 9)
7	„	11.380 l	0.20	0.21	1013 ± 17 (∼0)
8	Nickel	12.173 l	0.25	0.11	1024 ± 18
9	„	12.359 l	0.485	0.272	1020 ± 4

[1] Während des ersten Zehntels der Versuchzeit tiefer.

[2] Bei den Versuchen 1, 2, 8, 9 befand sich das Zersetzungsrohr und das Bildungsrohr im selben Heizraum, bei 3, 4, 5, 6, 7 wurden zwei Heizapparate verwandt. In der Tabelle ist die Temperatur des Heizraumes gegeben, in welchem das Zersetzungsrohr lag, in Klammern ist die Temperaturabweichung des zweiten Heizraumes vom ersten beigefügt.

Für die auffallende Tatsache, daß im ersten Versuche sowohl das beim Zerfall übrig bleibende als das bei der Vereinigung entstehende Ammoniak einen übereinstimmenden und doch vergleichsweise zu hohen Wert aufweisen, ergeben unsere Beobachtungen keine vollständige Erklärung. Möglich erscheint, dafs frisch bereiteter Eisenasbest, der im ersten Versuche angewendet wurde, eine Veränderung erfährt, deren Ablauf das Ammoniakgleichgewicht in der aus der Tabelle erkenntlichen Weise verschiebt.

Es entspricht der trägen katalytischen Wirkung des Nickels, dafs bei den beiden Nickelversuchen das unzerfallene Ammoniak immerhin deutlich gröfser als das gebildete ist. Als wir die Schicht der Nickelkieselsäure von 20 auf 10 cm verkürzten, betrug unter sonst gleichen Verhältnissen das unzersetzte Ammoniak rund 45 mal mehr als das neugebildete.

Es wurde auch ein Dauerversuch angestellt, bei welchem rund 220 Liter Gas (unreduziert) über eine Asbestflocke geleitet wurden, die nur ein Milligramm Eisen auf sich trug und die auf $1005^0 \pm 20^0$ C. erhalten wurde. Von mehreren Anteilen dieser 220 Liter, welche zusammen 145 Liter ausmachten, wurde der Ammoniakgehalt quantitativ bestimmt. Es erwies sich, dafs er zu Beginn des Dauerversuches annähernd so grofs wie am Ende desselben war und dafs er auf die ganze Menge von 220 Liter berechnet, 6.2 mg NH_3 betrug. Dieser Wert liegt etwas unter dem Gleichgewichtswerte, aber die Abweichung ist nicht gröfser, als wir im Hinblick darauf erwarten dürfen, dafs wir eine aufserordentlich kleine Menge des Katalysators bei erheblicher Gasgeschwindigkeit verwendet haben.

Bilden wir gemäfs der Gleichung

$$^1/_2 N_2 + ^3/_2 H_2 \rightleftarrows NH_3$$

den Ausdruck

$$K = \frac{(p_{N_2})^{1/2} \times (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}}$$

so finden wir für die Temperatur von rund 1020° C. und einen Gesamtdruck der Gasmasse von einer Atmosphäre

$$K_{(1020)} = \frac{0.25^{1/2} \cdot 0.75^{3/2}}{0.12 \cdot 10^{-3}} = \frac{324.76}{0.12} = 2706.$$

Die Berechnung der Lage des Ammoniakgleichgewichts für erheblich abweichende Temperaturen verlangt eine Kenntnis der spezifischen Wärmen von Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniakgas. Herr Jüptner

v. JONSTORFF hat den Versuch einer solchen Berechnung in dieser Zeitschrift unternommen, indem er für die freie Energie der Ammoniakbildung den Wert

$$A = 21787.5 + \text{konst. } T - 20.72\, T \cdot \log^{10} T + 0.0048\, T^2 +$$
$$4.56\, T \log^{10} \frac{(p_{N_2})(p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

ableitet.[1] Diese Ableitung beruht auf der ohne Begründung gegebenen Behauptung, dafs die spezifische Wärme des Ammoniaks bei allen möglichen Temperaturen sei

$$c_{NH_3} = 4.5 + 0.0036\, T.$$

Diese Angabe wird weder durch die Zahlen von WIEDEMANN bestätigt, die OSTWALD[2] in seinem grofsen Lehrbuch anführt, noch durch jene die BERTHELOT in seiner Thermochemie[3] gibt. Wir unterlassen deshalb vorerst eine Benutzung der Formel, weisen aber darauf hin, dafs man die Konstante der Formel mit Hilfe unserer Messung leicht ermitteln könnte, indem man für T den Wert 1293° (absolut), für A den Wert Null und für $\frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}{p(_{NH_3})^2}$ gemäfs unserer Messung den Wert K^2 d. i. $(2706)^2$ einsetzt, womit man konst. = 10.13 erhält. Die Rechnungen von Herr v. JÜPTNER sind unrichtig, da er auf Grund eines theoretischen Versehens irrtümlich annimmt, dafs A und $\log^{10} \frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$ bei 1573° (absolut) gleichzeitig Null sind, wodurch er für die Konstante der Formel den unbrauchbaren Wert 44.83 erhält.[4]

Von Angaben über das Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Wasserstoff und Ammoniak sind diejenigen von BERTHELOT[5] und von BAUR[6] zu erwähnen. BERTHELOT gibt an, dafs sich unter dem

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 236.

[2] Lehrbuch II 1, (1893), S. 139.

[3] Thermochimie I, (1897), 59.

[4] Beiläufig sei angemerkt, dafs die von Herrn v. JÜPTNER (l. c.) gegebene Behandlung der freien Energie der Stickoxydbildung aus Stickstoff und Sauerstoff gleichfalls fehlerhaft ist, da die Wärmetönung der Reaktion mit der beim isotherm-reversiblen Ablauf von aufsen aufgenommenen und zu Arbeit werdenden fühlbaren Wärme verwechselt und die Wärmetönung demgemäfs irrig gleich $T \frac{dA}{dT}$ gesetzt ist.

[5] Mécanique chimique II (1879), S. 375.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2395 und *Z. anorg. Chem.* **29** 1902), 305.

Einflufs stiller elektrischer Entladung ein wahrscheinlich von der angewandten elektrischen Spannung abhängiges Gleichgewicht der drei Gase von beiden Seiten herstelle, welches unter gewissen Versuchsbedingungen bei 3 °/₀ Ammoniak im Gase liegt. Baur glaubt aus Beobachtungen elektrochemischer Natur an Diversscher Flüssigkeit und an wässeriger Ammoniaklösung schliefsen zu dürfen, dafs bei — 10° C. die freie Energie für die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff von Atmosphärendruck beim Ammoniakdruck von 0.32 Atm. 0.6 Volt und ferner bei 25° C. und dem Ammoniakdruck von 0.39 Atm. 0.627 Volt beträgt.

Karlsruhe, Chemisch-techn. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1904.

Einige Bemerkungen zur Valenztheorie.

Von

R. Abegg.

1. In meiner Abhandlung über die Valenz[1] habe ich öfters von der Elektroaffinität resp. Affinität eines Elements schlechthin gesprochen. Angesichts der Tatsache, daſs man den verschiedenen Valenzstufen verschiedenwertig auftretender Ionen stark verschiedene Elektroaffinitäten zuzuschreiben hat, könnte dies unberechtigt erscheinen, und so bleibt jedenfalls zu definieren, welchen Sättigungszustand der Valenzen des Atoms man dem Vergleich zugrunde legen will:

Denkt man sich ein unverbundenes mehrwertiges Atom einer solchen Quantität eines anderen Elements gegenübergestellt, die nicht zureicht, um seine niedrigste Verbindungsstufe vollständig zu erzeugen, so entsteht die Frage, ob sich nur die erste Valenz des Atoms oder alle sofort an der Bindung beteiligen. Die Erfahrung scheint für die erste Alternative zu sprechen, denn wenn wir z. B. 1 Fe mit weniger als 2 Cl behandeln, so scheint ausschlieſslich $FeCl_2$ zu entstehen, soviel bis alles Cl aufgebraucht ist. Theoretisch muſs jedoch angenommen werden, daſs sich alle Valenzen des Fe-Atoms gleichzeitig, jede nach Maſsgabe ihrer Stärke (Affinität), an der Konkurrenz um das Cl beteiligen, und daſs daher das Cl sich zwischen den verschiedenen Valenzen ähnlich verteilt, wie eine unzureichende Menge einer Base zwischen zwei konkurrierenden Säuren, d. h. es käme ein Gleichgewicht zustande, in dem von jeder

[1] *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 367. Ich möchte bei dieser Gelegenheit im Anschluſs an die erste Fuſsnote jener Arbeit noch heute Dr. Rudorf-London meinen Dank für viele Anregungen abstatten, was ich damals leider durch ein Versehen unterlieſs.

Valenzstufe endliche Mengen vorhanden sein müſsten. Diese Forderung der Theorie läſst sich in der Tat mit der Erfahrung vereinigen, wenn man auf die oft erheblichen Affinitätsunterschiede Rücksicht nimmt, die zwischen den verschiedenen Valenzen bestehen; denn von diesen hängt es ab, wieviel der höheren Verbindungsstufe resp. -stufen neben der niedrigen sich bilden kann. Um unser Beispiel zahlenmäſsig zu Ende zu führen, (3) haben wir nur einzusetzen, daſs die Tendenzen (in elektrischem Maſse bei 18° gemessen)

$$\left.\begin{array}{l} Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} = (+0.34) - {}^1/_2\ 0.058 \log [Fe^{\cdot\cdot}] \text{ Volt} \\ Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} = -0.01 - {}^1/_3\ 0.058 \log [Fe^{\cdot\cdot\cdot}] \text{ Volt} \end{array}\right\} \quad (1)$$

betragen.

Die logarithmischen Glieder enthalten die Konzentrationen der betreffenden Valenzstufen und das Gleichgewicht erfordert, daſs diese Konzentration sich derart einstellen, daſs beide Tendenzen gleich werden, also:

$$0.34 - 0.029 \log Fe^{\cdot\cdot} = -0.01 - 0.0195 \log Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

Danach wird:

$$\sqrt[3]{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = 10^{-6} \cdot \sqrt[2]{Fe^{\cdot\cdot}} \quad (2)$$

Nehmen wir also die Ferrosalzkonzentration annähernd gleich 1 an, so wird danach die des Ferrisalzes = ca. 10^{-18}, also von so ungeheuerer Kleinheit, daſs in der Tat an eine analytische Nachweisbarkeit nicht entfernt zu denken ist. Die Theorie steht also im besten Einklang, oder, wenn man lieber will, in keinerlei Widerspruch mit der Erfahrung.

Dehnen wir die Formel (2) auf immer geringere $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen aus, d. h. nähern wir uns dem Moment der Einwirkung der ersten Cl-Menge, die wir uns in differentialen Quantitäten hintereinander in Reaktion gesetzt denken wollen, so verschiebt sich das Verhältnis $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$: $Fe^{\cdot\cdot}$ gemäſs folgender Tabelle, in der die Konzentrationen von $Fe^{\cdot\cdot}$ willkürlich gewählt, die von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ hieraus nach (2) berechnet sind:

$[Fe^{\cdot\cdot}] =$	10^{-2}	10^{-4}	10^{-8}	10^{-16}
$[Fe^{\cdot\cdot\cdot}] =$	10^{-20}	10^{-24}	10^{-30}	10^{-42}
$[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]:[Fe^{\cdot\cdot}] =$	10^{-19}	10^{-20}	10^{-22}	10^{-26}

Die Valenzen[1] diffenzieren sich also, wie der Gang des Quotienten [Fe···]:[Fe··] lehrt, um so mehr, je geringer der Sättigungsgrad ist, und zwar allgemein, nicht nur in dem hier betrachteten Falle, in dem Sinne, das bei minimalen Sättigungsgraden die niederen Valenzstufen vor den höheren bevorzugt werden. Dies gilt nämlich auch für solche Fälle, wo, wie bei den beiden Oxydationsstufen des Cu, in dem gewöhnlichen Konzentrationsgebiet die höhere Stufe die gröfsere Bildungstendenz besitzt[2]; denn man sieht leicht, dafs auch hier in einem Gleichungspaar analog (1) bei abnehmenden Sättigungsgraden die Bildungstendenz der niederen Stufe mehr und mehr die Oberhand gewinnen mufs.

Andererseits folgt aus den Faktoren der log im Gleichungspaare (1), dafs ein Überwiegen der höheren Valenz ebenso allgemein eintreten mufs, wenn nur die Konzentration der entstehenden Verbindung genügend grofs wird — eine Bedingung, deren Erfüllbarkeit jedoch von den in Betracht kommenden Löslichkeitsgrenzen oder Dampfdrucken abhängt.

Die eben gemachten Überlegungen sind zahlenmäfsig natürlich nur dann anwendbar, wenn die Verbindungen in Lösung entstehen. Handelt es sich um feste Stoffe, so ist deren chemisches Potential nicht durch Konzentrationen zu definieren und man wird meist nichts quantitatives darüber aussagen können, soweit man nicht in bekannter Weise (4) aus der Tension gegen andere Phasen (durch Löslichkeit, Dampfdruck, usw.) Aufschlufs gewinnen kann.

Ich habe in meiner Eingangs zitierten Arbeit (S. 336) eine Anschauung angegeben, wie man sich vom Standpunkt der Valenztheorie diese auf energetischem Wege gefolgerte Differenzierung der Valenzaffinitäten erklären kann. Ich habe auch dort bereits erwähnt, dafs man die Affinitäten aller vorhandenen Valenzen solange als gleich annehmen mufs, wie noch keine in Wirkung getreten ist.

Diese Annahme ist identisch mit der beim Kohlenstoff altbewährten und kann hier wie dort aus dem Mangel an Isomerien geschlossen werden, die aus etwaigen Wesensunterschieden der einzelnen Valenzen folgen müfsten.

---

[1] Oder strenger: das Resultat ihrer Affinitäten.

[2] Vergl. Luther, *Ostw. Zeitschr.* **36** (1901), 393. Ganz analoges kommt auch bei den Kristallwasserverbindungen vor, wo z. B. die höhere Stufe $Na_2SO_4.7H_2O$ ist, wie van't Hoff (s. Vorlesgn., 2. Aufl., Heft 1, S. 57 und 61) hervorgehoben und ausführlich bei den Calciumsulfathydraten wiedergefunden hat (*Ostw. Zeitschr.* **45** (1903), 257).

Dann aber ist die Tendenz oder Affinität, mit der die zuerst beanspruchte Valenz eines Atoms in Wirkung tritt und die sonach bei der Bildung der niedrigsten Verbindungsstufe zur Geltung kommt, — diese Affinitätsgröfse ist nicht nur ein Charakteristikum für die betreffende Valenz, sondern für das ganze Element; als Elektroaffinität schlechthin kann also nur die bei der Bildung der niedrigsten Valenzstufe wirkende Kraft in Betracht kommen, und diese allein ist es, auf die sich meine früheren Ausführungen beziehen.

Die Affinität der höheren Valenzen, die durch die Aktion der ersten beeinflufst sind, kann offenbar die intakte Natur eines Elements nicht mehr rein zum Ausdruck bringen, denn ihre Gröfse ist jedenfalls durch eine Reihe neuer Faktoren, wie die Anzahl der vorhandenen Valenzen, ihre sterische Gruppierung usw. mitbestimmt.

Es bedarf nun noch der Erörterung, warum viele Atome ihre Valenzen nicht einzeln nacheinander sättigen, sondern wie bei Fe oder den alkalischen Erdmetallen, häufig gleich zwei auf einmal, so dafs z. B. das Resultat der Reaktion

$$1\,Cu + 1\,NO_3' \text{ nicht} = 1\,CuNO_3, \text{ sondern} = \tfrac{1}{2}\,Cu(NO_3)_2 + \tfrac{1}{2}\,Cu \text{ ist.}$$

Man könnte daraus schliefsen, die beiden ersten Valenzen seien so nahe gleich stark, dafs die Verteilung des Cl auf beide auch gleich wird; es ist aber theoretisch exakter, diese Fälle in dem Sinne aufzufassen, wie oben abgeleitet wurde (S. 118, Anmerkg. 2), so dafs die gleichzeitige Absättigung oder scheinbare Bevorzugung der höheren Verbindungsstufe lediglich eine von der Konzentration der entstehenden Stoffe abhängige Angelegenheit wäre.

Neuerdings sind in der Tat mehrfach Verbindungen dargestellt worden, die beweisen, dafs in diesen Fällen eine Abstufung schon der ersten Valenzaffinitäten vorhanden ist[1]. Sogar quantitativ ist dieser Nachweis soeben Haber und Tołłoczko(6) geglückt, die folgende Affinitäten messen konnten:

$$Ba \rightarrow BaCl = 3.4 \text{ Volt}$$
$$Ba \rightarrow BaCl_2 = 2.65 \text{ Volt,}$$

Zahlen, die übrigens für hohe Temperaturen (ca. 600°) und solche Konzentrationsverhältnisse gelten, wie sie in wasserfreiem festen $BaCl_2$

[1] Borchers und Stockem haben die Existenz von CaCl und SrCl nachgewiesen; s. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 758. 759.

herrschen, die also auf die (wegen ihrer Höhe natürlich nicht direkt meſsbaren) Potentiale gegen wässerige Lösungen nicht direkt übertragbar sind, wenn auch der Wert Ba → $BaCl_2$ mit dem von WILSMORE(6) berechneten 2.8 Volt recht nahe übereinstimmt.

Ganz analog würde dann auch die allgemeine Erfahrung zu deuten sein, daſs man Verbindungen eines mehrwertigen Atoms von einer bestimmten Wertigkeitsstufe oft nicht erhalten kann, also etwa Verbindungen, wie CH_3(7) oder FeCl. Das hier vorhandene Überwiegen der Bildungstendenz höherer Valenzstufen könnte sehr wohl bei anderen Konzentrations- und Temperaturbedingungen aufhören und müſste jedenfalls bei beginnender Aktion der betr. Valenz in den normalen Fall übergehen, wo die niedrigeren Verbindungsstufen vor den höheren bevorzugt sind.

Was meine Ansichten über die amphoter-polare Natur der Valenzen betrifft, so sei es mir zum Schluſs gestattet, auf einige unabhängige Bestätigungen von physikalischer Seite hinzuweisen:

Zunächst gelangt J. J. THOMSON in seinem Buche „Electricity and Matter“(8) zu Auffassungen über die polare Natur der Valenz, die sich mit den meinigen fast völlig decken.

Ferner findet DRUDE (9) in dem Zusammenhange von optischen Eigenschaften und Elektronenbindung der Elemente völlig übereinstimmend mit mir die Notwendigkeit, einerseits für sie mehr Valenzen anzunehmen, als dies bisher geschah, anderseits, diesen Valenzen polare Verschiedenheit zuzuschreiben.

Man trifft mehrfach auf die Bemerkung, daſs ein Element um so basischer fungiere, je höherwertig es auftritt.(10) Das ist in solcher Allgemeinheit nicht zutreffend; denn man braucht nur an das Mangan zu denken, dessen niedere Valenzstufe stark positiv (basisch) fungiert, während die höheren offenbar wesentlich schwächer positiv werden und als sechs- und siebenwertige Stufe nur in Säuren[1] vorkommen. Auch das zwei- und vierwertige Blei oder das ein- und dreiwertige Thallium usw. sprechen gegen die genannte Ansicht.

Die meist herangezogenen Belege sind wohl der vierwertige Sauerstoff, das hochwertige Jod in den Jodoniumbasen, der Ammonium-Stickstoff, der Schwefel in den Sulfinbasen.

[1] Damit ist nicht etwa gesagt, daſs hier Mn eine negative Rolle spiele sondern es ist (s. meine zitierte Abhdlg., S. 364) dem mit ihm in den Anhydriden MnO_3 resp. Mn_2O_7 gebundenen O gegenüber noch immer positiv, wenn es auch im Neutralteil des komplexen Oxysäureanions zur Bindung des Einzelions O″ seine negativen Valenzen betätigen muſs.

Alle diese sind aber typisch negative Elemente, d. h. solche, die nach meinen Ausführungen in maximo nur wenige negative Valenzen besitzen. Höhere Verbindungsstufen können hier nur dadurch auftreten, dafs diese Elemente eben nicht ihre negativen („Normal"-), sondern ihre zahlreicheren positiven („Kontra"-) Valenzen betätigen und dadurch eo ipso basisch oder, exakter gesprochen, positiv fungieren. Das hiermit zu erwartende Gegenstück würden typisch positive Elemente sein, die bei Betätigung von mehr als ihren (positiven) Normalvalenzen mittels ihrer Kontravalenzen negativ fungieren sollten. Die Schwäche der negativen Kontravalenzen (die S. 342 ff. meiner Abhandlung begründet ist) verhindert es offenbar, dafs eine solche Symmetrie des Elementensystems auftritt. Immerhin ist die zitierte Regel, wie man sieht, in völliger Übereinstimmung mit meinem System polarer Valenzen.

Citate.

1. Abegg und Bodländer, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 476. 482 ff.
2. Siehe meine oben zitierte Abhdlg. S. 336 Anm.
3. Vergl. Abegg, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 569.
4. Vergl. z. B. Bodländer, *Ostw. Zeitschr.* **27** (1898), 56.
5. Haber und Tołłoczko, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 427.
6. Wilsmore, *Ostw. Zeitschr.* **35** (1900), 318.
7. Vergl. Hinrichsen, *Lieb. Ann.* **336** (1904), 179. Billitzer, *Wien. Akad. Ber.* **113** (1904), Abt. II b, S. 391—419.
8. Archibald Constable u. Co., Westminster 1904, S. 128 ff.; inzwischen auch deutscherschienen in der Sammlung „Wissenschaft" Heft 3 bei Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904, S. 79 ff.
9. *Drudes Ann.* **14** (1904), 719 ff.
10. Blomstrand, Chemie d. Jetztzeit, S. 217; vergl. auch Hinrichsen, Zitat 7.

Breslau, 1. November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1904.

Zum Valenzbegriff.

Von

R. Abegg und F. W. Hinrichsen.

Gegen die Annahme einer konstanten Wertigkeit der Elemente ist schon vielfach als Beweis angeführt worden, dafs die Valenz eine Funktion der Temperatur sei. Auch in den von Herrn Billitzer kürzlich entwickelten Anschauungen über den Valenzbegriff[1] findet sich dieser Beweis erwähnt. Im folgenden soll aber in Kürze darauf hingewiesen werden, dafs dieser Beweis bei einer strengen Unterscheidung zwischen den Begriffen Valenz und Affinität[2] oder dem konstanten maximalen Sättigungsvermögen und dem wechselnden in einer vorliegenden Verbindung gerade erreichten Substitutionswerte[3] des betreffenden Grundstoffes nicht stichhaltig sein kann.

Man denke z. B. daran, dafs bei höheren Temperaturen PCl_5 anscheinend, aus bekannten theoretischen Gründen aber niemals völlig, in PCl_3 und Cl_2 gespalten wird; hieraus müfste man nach der Anschauung, die u. a. auch von Herrn Billitzer vertreten wird, folgern, dafs hier P nur drei Valenzen besäfse. Dagegen existiert bei den gleichen Bedingungen PF_5 unzersetzt und beweist somit, dafs noch nach wie vor die fünf Valenzen des P bestehen.

---

[1] *Wiener Monatshefte* **25** (1904), 391.

[2] Abegg, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 333.

[3] Hinrichsen, „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre", Ahrens Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr., Stuttgart 1902, S. 19. Lothar Meyer sagt: „Wie die Tragkraft eines Magneten nicht durch ein beliebiges Gewicht, das ihm zufällig anhängt, gemessen wird, sondern nur durch das Maximum, das er zu tragen vermag, so wird das Sättigungsvermögen eines Atomes nicht bestimmt durch die Anzahl von anderen Atomen, die es in irgend einer beliebigen Verbindung fesselt, sondern nur durch die gröfste Anzahl, die es überhaupt zu binden vermag. Moderne Theorien der Chemie. 5. Aufl. Breslau 1884, S. 341.

Die Schwächung der Valenzen durch äufsere Einflüsse, wie Temperaturerhöhung oder chemische Indifferenz selbst den möglichst geeigneten Bindungsobjekten gegenüber kann natürlich soweit gehen, dafs ihre Affinität nicht ausreicht, Verbindungen zu erzeugen, und daher ist unter Umständen die Ermittelung der Maximalvalenz unsicher, (z. B. He, Ne, A, X); aber dafs Valenzen z. B. durch Temperaturänderung plötzlich — denn allmählich ist ja ausgeschlossen, so lange man die Atomtheorie gelten läfst — zum Vorschein kommen und verschwinden sollten, wird keinem Chemiker einleuchten wollen.

Der in einer bestimmten Verbindung gerade erreichte Substitutionswert ist nun allerdings unter anderem auch eine Funktion von Temperatur und Druck, wie zuerst VAN'T HOFF[1] ausführte und begründete und wie auch Herr BILLITZER annimmt. Damit ist aber nichts gegen eine konstante Maximalvalenz bewiesen. Denn die Erfahrung lehrt, dafs die Valenz auch bei sinkender Temperatur nicht bis ins Unendliche wächst, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze, eben dem maximalen Sättigungsvermögen, das nach allgemeiner Auffassung für jedes Element eine konstante Gröfse darstellt. Unter den unzähligen Kohlenstoffverbindungen ist keine einzige bekannt, bei der wir eine höhere Wertigkeit als vier anzunehmen gezwungen wären. Und so lange letzteres nicht der Fall ist, dürfen wir von der konstanten Maximalvalenz vier des C-Atoms sprechen, um so mehr als Beziehungen zwischen den Maximalvalenzen der einzelnen Grundstoffe, wie sie im periodischen System der Elemente angedeutet sind, sicherlich vorhanden sind.[2]

Sobald wir von der konstanten Maximalvalenz absehen, sagt die Valenzlehre nicht mehr aus als das Gesetz der multiplen Proportionen selbst.

Wenn ferner Herr BILLITZER eine konstante Maximalvalenz nicht annehmen will, „da die Bildung der gesättigten Verbindung immer mit gröfster Abnahme der freien Ernergie erfolgen müsse"[3], so ist diese mehrfach geäufserte Ansicht unhaltbar, wie in dem vorhergehenden Aufsatz näher ausgeführt wurde. Der Behauptung Herrn BILLITZERS, dafs seine Valenzvorstellungen von jeder Molekular-

---

[1] Ansichten über organische Chemie, Braunschweig 1871, S. 3. Vergl. HINRICHSEN, Valenzlehre, S. 17.

[2] ABEGG, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 330. HINRICHSEN, Valenzlehre, S. 48; RUDORF, „Das periodische System", Hamburg und Leipzig 1904, S. 105.

[3] l. c. S. 391.

hypothese frei seien, möchten wir entgegenhalten, dafs unseres Erachtens der Valenzbegriff ohne die Atomtheorie nicht bestehen kann.

Wir wollen deshalb auch nicht auf weitere Einzelheiten seiner Überlegungen eingehen. Sobald man nämlich die scharfe Unterscheidung zwischen Valenz und Affinität, die uns nötig erscheint[1], durchführt, hat man bei Billitzer fast durchweg seinen Begriff Valenz durch Affinität zu ersetzen, und dadurch werden so ziemlich alle Widersprüche in Übereinstimmung verwandelt.

[1] Abegg, l. c. S. 333.

Breslau und Aachen, November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1904.

Über Dichte
und Ausdehnung der Schwefelsäure in wässeriger Lösung,
ein Beitrag zu ihrem physikalisch-chemischen Verhalten.

Von

J. Domke und W. Bein.[1]

Mit 4 Figuren im Text.

Im folgenden soll über eine Untersuchung berichtet werden, welche wir auf der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission unter Beteiligung der Herren Dr. Bode, Dr. Fischer und v. Höegh in den Jahren 1897—98 ausgeführt haben, und welche den Zweck verfolgte, die Beziehungen zwischen Konzentration, Dichte und Ausdehnung von wässerigen Lösungen chemisch reiner Schwefelsäure mit möglichst großer Genauigkeit zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser experimentellen Arbeit sind in Heft V der Wissenschaftlichen Abhandlungen der genannten Behörde im Verlage von J. Springer,[2] Berlin, veröffentlicht, woselbst die ganze Anlage der Untersuchung beschrieben ist. Ein Hauptzweck der Arbeit bestand auch darin, auf das chemisch-physikalische Verhalten der Schwefelsäure in ihren verschiedenen Konzentrationen näher einzugehen und in Verbindung damit die Untersuchungen anderer Beobachter nach einheitlichen Gesichtspunkten auszuwerten und einer Diskussion zu unterwerfen.

Teil I. Die Ermittelung des Gehalts, der Dichte und Ausdehnung chemisch reiner Schwefelsäure-Wassermischungen.

Das zu den Untersuchungen an verdünnteren Säuren ausschließlich benutzte Material war konzentrierte Schwefelsäure aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt. Nachweisbare

[1] Auszug aus Band 5 der wissenschaftlichen Abhandlungen der Normaleichungskommission, (Berlin 1904, 257 S., J. Springers Verlag); nebst Zusätzen.

[2] Die für die Praxis wichtigen Tafeln sind der Originalabhandlung, welche auch einzeln erhalten werden kann, zu entnehmen.

Verunreinigungen waren in der Substanz nicht mehr vorhanden. Weder blieb ein erkennbarer Rückstand, noch auch konnte durch Reagentien die Anwesenheit von Schwermetallen, von Stickstoffsäuren, von schwefliger Säure, von Selen, Arsen, Chlor, Ammoniak und von reduzierenden Stoffen entdeckt werden. Für die konzentriertesten Säuren wurde Schwefelsäureanhydrid verwendet, aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin. Das Präparat in zugeschmolzenen Glasbomben, je etwa 50 g, war schneeweifs und ebenfalls frei von Verunreinigungen.

Zur Ermittelung des Prozentgehalts durch chemische Analyse wurde zunächst die Gewichtsmethode, Fällung durch Chlorbaryum, in Anwendung gebracht. Zahlreiche Versuche zeigten jedoch, dafs wegen der umständlichen Ermittelung der gelösten Menge Baryumsulfat, sowie der im Niederschlag enthaltenen Menge Chlorbaryum die hier geforderte Genauigkeit nicht erreicht werden kann.[1] Es kam daher ausschliefslich die Bestimmung des Prozentgehalts durch Mafsanalyse in Frage. Von vornherein war es klar, dafs auch bei dieser Methode eine den Unsicherheiten der Dichtebestimmung (etwa 0.00001 der Dichte) entsprechende Gehaltsermittelung (0.001 $^0/_0$) nicht zu erreichen ist. Jede der zu Dichtebestimmungen verwendeten Lösungen wurde analysiert. Die Analysen wiesen im Mittel höchstens Abweichungen von $\pm 0.05\,^0/_0$ auf, entsprechend der von Lunge für die Titration geschätzten Genauigkeit. Die Titerflüssigkeit war $^1/_4$ normale Natronlauge, eingestellt sowohl auf reinste Salzsäure, (Indikator Methylorange; Lösung 1 : 1000), als auch auf Oxalsäure (Phenolphtaleïn in der Siedehitze). Die Salzsäure war durch Fällung des Chlors mit Silbernitrat in ihrem Gehalte festgestellt worden; die Oxalsäure, gewonnen durch mehrfaches Umkristallisieren aus reinster Oxalsäure, wurde über 40 $^0/_0$ Schwefelsäure im Exsikkator aufbewahrt.

Ist M die Masse der verwendeten Oxalsäure (Gewicht im luftleeren Raum), v das Volumen der zur Neutralisation notwendigen Lauge, gemessen in einer genau kalibrierten 50 ccm Bürette, so wurde der Titer T der Lauge berechnet nach der Gleichung $T = \frac{98.08}{126.06} \cdot$

[1] Fresenius, *Zeitschr. anal. Ch.* **35** (1896), 170; Richards, *Z. anorg. Chem.* **6**, 102; **8**, 413; Ripper, *Z. anorg. Chem.* **2**, 36; *J. pr. Chem.* **46**, 466; Küster, *Z. anorg. Chem.* **12**, 261; Hulett, *Z. anorg. Chem.* **40**, 196; Fraps, *Amer. Chem. J.* **27**, 288.

$\frac{M}{v}$; gefunden für vier verschiedene Lösungen $T_1 = 12.488$; $T_2 = 13.376$; $T_3 = 13.406$; $T_4 = 13.438$. Ist M_1 die Masse des aus v_1 ccm Salzsäure erhaltenen Chlorsilbers, H das Volumen Salzsäure, welches N ccm Lauge neutralisiert,[1] so wird der Titer T derselben Lösungen berechnet aus der Beziehung $T' = \frac{H}{N} \cdot \frac{M}{v_1} \cdot \frac{98.08}{286.76}$. Gefunden wurde $T'_1 = 12.459$; $T'_2 = 13{\cdot}380$; $T'_4 = 13.433$. Lösung 3 ist nur mit Oxalsäure eingestellt. Gür die absolute Genauigkeit der Beobachtungen ist wesentlich mafsgebend, welche Fehler die angenommenen Atomgewichte besitzen. Der Einflufs einer Unsicherheit im Atomgewicht von H (dH), S (dS), Ag (dAg), Cl (dCl) bewirkt, aus den folgenden Beziehungen zu berechnende Unsicherheiten (dp) des Prozentgehalts: $dp/d\mathrm{H} = + 0.020p$; $dp/d\mathrm{S} = + 0.010p$; $dp/d\mathrm{Ag} = - 0.007p$; $dp/d\mathrm{Cl} = - 0.007p$. Die Abweichungen der von der internationalen Kommission auf 0.01 gekürzten Atomzahlen gegen die in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Band 1 auf 0.001 berechneten Werte bewirkt für die Einstellung mit Oxalsäure eine Unsicherheit $dp = - 0.00017p$, bei Salzsäuretiterstellung von $- 0.00019p$; für 100 °/$_0$ Säure also eine Unsicherheit von 0.02 °/$_0$. Von der gleichen Gröfsenordnung sind die Fehler, welche sich herleiten aus der Unsicherheit der Ablesungen (±0.01 ccm) der in 0.1 ccm geteilten Büretten, aus den Schwankungen der Beobachtungstemperatur (um die für die Titrierung geltende Normaltemperatur von 15°), sowie aus der Unsicherheit der Titration. Aus den für n/4 Lauge und Säure festgestellten Ausdehnungen ergibt sich, dafs bei Abmessung von 100 ccm eine Abweichung von 1° gegen die Normaltemperatur einen Volumfehler von 0.015 ccm bedingt, welcher für die Vergleichung der beiden Lösungen fortfällt wegen der fast gleichen Temperatur, also nur bei der eigentlichen Titration der Säurelösungen in Erscheinung treten könnte. Die Temperatur in dem Versuchsraum schwankte aber nur während der Beobachtungen um etwa $^1/_2$°; im ungünstigsten Falle würde bei 100 °/$_0$ Säure ein Fehler von 0.02 °/$_0$ erreicht werden können. Im allgemeinen dürften diese Fehler weit kleiner als die unvermeidlichen sonstigen Fehler sein.

Zur Bestimmung des Gehalts der auf ihre Dichte (siehe S. 129)

[1] Der Wert H/N wurde täglich ermittelt unter Berücksichtigung der Abweichung der Titriertemperatur von der Normaltemperatur nach Feststellung der Ausdehnung der beiden Flüssigkeiten.

untersuchten Säuren wurde das Glasgefäfs (Fig. 1) auf einer Wage mit 2 kg Maximalbelastung (1 pars Ausschlag = 1.5 mg), gefüllt mit Säure, zusammen mit dem Schwimmer austariert. Dann wurden hintereinander 5 Proben der Säure durch den feinen seitlichen Abflufshahn in je einen ERLENMEYERschen Kolben tropfenweise abgelassen und jedesmal das abgelassene Quantum durch Normalgewichte

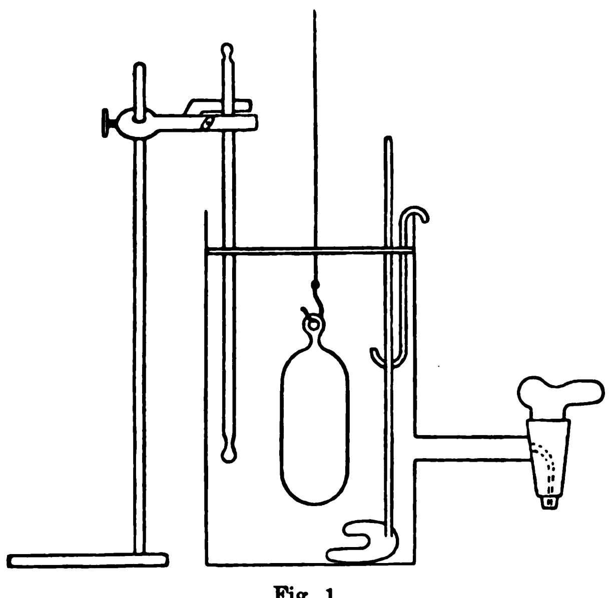


Fig. 1.

ersetzt, während die Tara unverändert blieb. Die Säure im Gefäfs war mit einer einige Millimeter hohen Schicht weifsen Vaselinöls[1] bedeckt und konnte ihr Gewicht und daher auch ihre Konzentration nicht ändern. Ob die Probe beim Abfüllen oder nachher Wasser anzieht oder abgibt, ist für das durch Differenz gegen das Anfangsgewicht ermittelte Gewicht[2] gleichgültig. Der seitliche Hahn schlofs so gut, dafs von einem Tage bis zum andern das Gewicht der Lösung unverändert blieb. Die 5 Proben wurden mit reinstem destillierten Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt und

[1] Aus der Fabrik von STEINKAULER in Frankfurt a. M. Das Öl löst keine Säure und reagiert erst bei höherer Temperatur über 40° mit konzentrierten Säuren nach längerer Zeit unter Bräunung der Säure.

[2] Durch Reduktion auf den luftleeren Raum und unter Berücksichtigung der Fehler der Gewichte wurden alle Gewichte auf Massen reduziert.

nach Zusatz von je 2 Tropfen Methylorange-Lösung titriert. Die Menge der zur Neutralisation erforderlichen Lauge betrug in der Regel für alle Konzentrationen 80—100 ccm. Es wurden, um das zu erreichen, von den Säuren verschiedener Konzentration auch verschiedene Mengen aus dem Glasgefäſs abgelassen und zwar von:

$^0/_0$:	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
g:	11.2	5.6	3.7	2.8	2.2	1.9	1.6	1.4	1.2	1.1

Die Dichte der aus 94 $^0/_0$ Säure durch Verdünnen hergestellten Lösungen wurde bei etwa 15° C. hydrostatisch ermittelt in dem in Fig. 1 dargestellten, etwa 500 ccm fassenden Gefäſse. Der Schwimmer konnte durch den kleinen Glashaken von dem Zwischengehänge, welches durch einen $^1/_{10}$ mm starken Platindraht und durch Messingdrähte mit den Schalen einer empfindlichen Wage (500 g Belastung, 1 pars = 1.5 mg) verbunden war, leicht abgehoben werden. Die Wägungen geschahen nach dem Schema: (Rühren der Flüssigkeit, Ablesung des Thermometers) Wägung A_1: rechts Schwimmkörper erst mit dem Empfindlichkeitsgewichte von 5 mg, dann ohne dieses Gewicht, links Tara — Wägung B_1: rechts Normalgewichte an Stelle des Schwimmers, links dieselbe Tara, wie bei A_1 — (Ablesung des Thermometers, Rühren) — Wägung B_2: Normalgewichte — Wägung A_2: Schwimmer wieder angehängt (Ablesung des Thermometers). Diese Beobachtungsreihe wurde von einem zweiten Beobachter wiederholt. Die Berechnung ergibt nach Anbringung der Korrektionen für den Luftauftrieb der Gewichte die Dichte bei der mittleren Beobachtungstemperatur (ermittelt an einem in $^1/_{10}{}^0$ geteilten und auf 0.01° der Wasserstoffskale sicher bekannten FUESSschen Thermometer), bezogen auf Wasser von 4° als Einheit, genau auf etwa 0.00002. Das Volumen des aus Thüringer Glas verfertigten Schwimmers wurde vor der Beobachtung durch besondere, sehr genaue hydrostatische Wägungen in Wasser bei 15° zu 48744.0 cmm ermittelt; 1° ändert das Volumen um 1.4 cmm. Die Masse, durch GAUSSsche Wägungen bestimmt, beträgt 149988.1 mg. Trotz der verschiedenen Operationen, welche mit den Lösungen vorgenommen wurden, blieb die Dichte dauernd unverändert. Im ganzen sind 22 Flüssigkeiten verschiedenster Konzentration untersucht worden.

Für die Ausdehnungsbestimmungen diente eine reine Säure der Dichte 1.838 (bei 15°) aus der Fabrik von C. A. F. KAHLBAUM in Berlin als Ausgangsprodukt. Die von 0° bis einige 50° auf ihre

Dichte untersuchten Lösungen wurden aus dieser Säure durch Verdünnung mit reinstem destillierten Wasser hergestellt. Von einer Bedeckung mit Vaselinöl wurde abgesehen. Jede Lösung wurde an zwei aufeinander folgenden Tagen untersucht und zwar am ersten Tage in dem Zyklus 15°—38°—50°—26°—15°, am folgenden bei den niederen Temperaturen 15°—5°—0°—10°—15°. Diese Doppelreihe wurde von einem zweiten Beobachter wiederholt. Die durch Wasseranziehung oder Abgabe eintretende Veränderung im Gehalt wurde festgestellt durch besondere Versuche mit 4 Säuren der Dichte 1.195, 1.395, 1.680, 1.838, bei welchen der Gang der Temperatur und die Dauer der Erwärmung gleich war, wie bei den Hauptversuchen. Setzt man die bei den Hauptversuchen festgestellte Schlufsveränderung für 15° = 1, so kann man aus den Verdunstungsversuchen für die dazwischen liegenden Temperaturen die relative Verdunstung ermitteln, z. B. beträgt für die Dichte 1.4 bei 38° die Verdunstung oder die Gehaltsveränderung nur 0.03 der gesamten Veränderung, bei 50° 0.73; bei 26° 1.06 (bei Wiederabkühlung wird ein Teil der Veränderung wieder rückgängig). Für die zweite Reihe bei niedrigen Temperaturen genügt es anzunehmen, dafs die Veränderung der Zeit, vom Anfang der Reihe ab gerechnet, proportional ist. Stillschweigend ist vorausgesetzt, dafs bei diesen Versuchen an unbedeckten Lösungen keine Schwefelsäure verdampft, die Veränderungen also nur von Wasseraufnahme oder Abgabe herrühren. Diese Annahme wird durch eine gröfsere Zahl von Versuchen früherer Beobachter[1] über Verdampfung und Dampfspannung der Schwefelsäure gestützt.

Die Ausdehnungsbestimmungen sind sämtlich mit der hydrostatischen Wage, welche auch für die Dichtenermittelung benutzt wurde, durchgeführt, unter Benutzung des bereits oben erwähnten Schwimmkörpers *F* III aus Thüringer Glas und eines Schwimmkörpers *N* VII aus Jenaer Glas. Trotz der langandauernden Berührung mit heifsen Säuren der verschiedensten Konzentrationen konnte keine das Resultat in merklichem Grade beeinflussende Massen- oder Volumenänderung des Schwimmers nachgewiesen

---

[1] Marangoni, *Fortschritte Physik* **1881**, 808; Dittmar, *Zeitschr. f. Chemie* **13** (1870), 1; Dumas, *Ann. Chim. Phys.* [3] **8** (1843), 204; Morley, *Zeitschr. analyt. Chem.* **24** (1884), 553; *Sill. Journ.* [3] **30** (1885), 140; *Chem. News.* **54** (1886), 31; König, *Chem. News.* **63** (1891), 151; Johnson, *Chem. News* **68** (1893), 211; Aston und Ramsay, *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 167; Perkins, *Sill. Journ.* **40** (1890), 301; Kortright, *Journ. Phys. Chem.* **3** (1899), 328; Colefax, *Chem. News* **63** (1892), 179; Schlösser, *Lieb. Ann.* **250** (1888), 223.

werden. Bei den Berechnungen der Ausdehnung der Säurelösungen wurden die im Jahre 1897 in besonderen Versuchen erhaltenen Werte für das Volumina der Schwimmer von 0—60° benutzt. Letztere sind aus hydrostatischen Wägungen abgeleitet, welche sich auf die Wasserwerte der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[1] stützen.

Durch Ausgleichung ergab sich, daſs die Konstanten der Schwimmer durch die folgenden Beziehungen berechnet werden müssen:

(*F* III) $v_t = 48724.44 + 1.3731\,t + 0.000551\,t^2$, Masse = 149988.7 mg,[2]
(*N* VII) $v_t = 51240.61 + 1.2154\,t + 0.000697\,t^2$, Masse = 124934.3 mg.[3]

Zur Temperaturbestimmung wurden 2 Einschluſsthermometer Fuess Nr. 222 und Geissler Nr. 104, geteilt in $^1/_{10}{}^0$, benutzt. Die Eispunkte dieser Instrumente wurden häufig kontrolliert, ebenso die Depression derselben bei verschiedenen Temperaturen. Für eine genaue Ermittelung der Dichte bei einer der oben angegebenen Temperaturen war wesentlich, daſs während der nach dem bereits erwähnten Schema vorgenommenen Wägungen die Temperatur auf etwa 0.1° konstant blieb. Dies wurde erreicht, indem das mit etwa 2—3 Liter Lösung beschickte Standglas in ein mit etwa 50 Liter Wasser gefülltes Bad gesetzt wurde, das durch Zuführung von warmem oder kaltem Wasser und durch stetige Rührung mittels Luftblasen in allen Teilen gleichmäſsig auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde.[4]

Für 11 Lösungen wurde in je 2 parallelen Reihen die Ausdehnung bestimmt an 9—10 Punkten, in zusammen 219 Einzelbeobachtungen. Die Ausgleichung einer jeden Reihe erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate vermittels der Formel:

$$s_{t/4} = s_{15/4} + a(t - 15) + b(t - 15)^2 + x \cdot c_n + y + z n'.$$

Durch die Ausgleichung ermittelt wurden $s_{15/4}$, a, b, x, y, z bezw. die Korrektionen, die an leicht berechenbare Näherungswerte anzubringen sind; c_n ist der Verdunstungskoeffizient, $x c_n$ die absolute Gröſse der Veränderung der Dichte durch Wasserabgabe oder Wasser-

[1] *Zeitschr. f. Instr.* 17 (1897), 331.
[2] 1893, Jan.: 149988.23; 1898, Okt.: 149988.10; 1901, Jan.: 149988.18 mg.
[3] 1893, Juli: 124934.80; 1893, Okt.: 124934.61.
[4] Näheres vergl. Heft II der wissenschaftlichen Abhandlungen (Springers Verlag 1900) S. 80: Über Zuckerausdehnung.

aufnahme am ersten Tage des Zyklus; zn' die Änderung der Dichte am zweiten Tage bei Temperaturen unterhalb 15°. Es genügt bei der Kleinheit dieser letzten Gröfse n der Nummer des Versuches, also der Zeit proportional zu setzen. y endlich ist die Gröfse der Verdunstung zwischen den beiden Reihen. Fast durchweg bleiben die Differenzen: Beobachtung-Berechnung (nach der Ausgleichsformel) unter 0.0001 der Dichte.

Die Beobachtungsergebnisse.

a) Dichte und Prozentgehalt.

Den chemischen Untersuchungen sind folgende Atomgewichte zugrunde gelegt:

$$Ag = 107.93,\ Cl = 35.45,\ H = 1.01,\ O = 16.00,\ S = 32.06$$
$$(H_2SO_4 = 98.08),\ C = 12.00.$$

Die Dichtebestimmungen wurden alle auf 15° C. reduziert mit Hilfe der schon vorher bekannten Ausdehnungen; es handelt sich fast ausschliefslich um die Anbringung einer Korrektion für nur 1—2°. Je zwei parallele Bestimmungen weisen Abweichungen von nur wenigen Einheiten der fünften Stelle der Dichte auf.

p		$s^{15}/_4$	p		$s^{15}/_4$
4.975 ±	0.002	1.03299	62.203 ±	0.018	1.52670
10.124	0.002	1.06899	64.768	0.021	1.55499
14.612	0.005	1.10167	69.878	0.015	1.61870
19.965	0.008	1.14202	75.862	0.014	1.68426
25.352	0.005	1.18447	79.176	0.021	1.72286
30.140	0.012	1.22306	84.802	0.042	1.78251
35.161	0.011	1.26489	89.688	0.044	1.81796
39.700	0.011	1.30394	94.435	0.046	1.83747
44.735	0.011	1.34882	97.716	0.005	1.84132
50.260	0.008	1.40154	99.523	0.025	1.83768
54.217	0.015	1.44131	(100.20)	0.023	(1.84324)

Die letzte Flüssigkeit von 100.20 %, hergestellt durch Auflösen von Anhydrid in 94 % Säure, ist etwas zu stark ausgefallen. Man sieht, wie schnell die Dichte bei nur geringer Zunahme des Gehalts in der Nähe von 100 % ansteigt.

Für die chemisch ermittelten Konzentrationen zwischen 0 % und 40 % wurden physikalische **Kontrollmessungen** durchgeführt, indem aus einer Säure von annähernd 40 % und destilliertem Wasser durch genaues Abwägen und unter Berücksichtigung der während der Versuche stattfindenden Konzentrationsänderungen nacheinander Lösungen vom Prozentgehalt — p: (etwa) 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 hergestellt und deren Dichten hydrostatisch bestimmt wurden. Die Säure von etwa 40 % eignet sich besonders gut als Ausgangsflüssigkeit, weil sich ihre Zusammensetzung bei Luftzutritt sehr wenig änderte. Während starke Säure durch Anziehen von Luftfeuchtigkeit ihren Prozentgehalt verringert, werden schwache Mischungen durch Verdunsten des Wassers stärker und es mufs daher eine mittlere Konzentration existieren, bei welcher sich beide Erscheinungen das Gleichgewicht halten. Diese Konzentration ist von der Luftfeuchtigkeit abhängig. Die Veränderungen einer dieser Lösungen, welche unbedeckt von Vaselinöl aufbewahrt wurden, ersieht man aus den folgenden Angaben:

Datum:	6./7. 98	6./7. 98	7./7. 98	7./7. 98	8./7. 98
Temp.:	17.16°	17.15°	16.74°	16.73°	13.89°
$s^{18}/_4$:	1.30299	1.30298	1.30296	1.30294	1.30295
%:	39.595	39.593	39.591	39.589	39.590

p beob.	$s^{18}/_4$ beob.	s' für p %	Δs	p' für $s^{18}/_4$	Δp in %
5.014	1.03321	3326	−5	5.007	+0.007
9.901	1.06730	6740	−10	9.887	+0.014
14.767	1.10265	0278	−13	14.750	+0.017
19.794	1.14070	4077	−7	19.784	+0.010
24.621	1.17850	7856	−6	24.614	+0.007
29.774	1.22004	2017	−13	29.759	+0.015
34.749	1.26139	6146	−7	34.740	+0.009

Die Werte der Spalten 3 und 5 sind aus der S. 176 mitgeteilten Fundamentaltafel entnommen. Diese Tafel stützt sich auf die S. 132 gegebenen Werte. Die Abweichung der auf so verschiedenen Wegen gefundenen Zahlen für die Dichte, bezw. für den Prozentgehalt beweist, dafs von 0—40 % die übrigbleibenden Fehler auf 0.01 % zu schätzen sind. Die Ausgangslösung von etwa 40 % ist, worauf das gleiche Vorzeichen (Spalte 4 und 6) hindeutet, in der Haupttafel um etwa 0.01 % unrichtig.

b) Ergebnisse der Ausdehnungsbestimmungen.

% H_2SO_4	$[\tau = 15^0 - t]$	$s_{t/4}$	x i. 10^{-6} d. Dichte	y	$A = s_{0/4} - s_{15/4}$	$B = s_{15/4} - s_{60/4}$
(7.45)	$1.050127 + 333.890 \cdot 10^{-6} \cdot \tau$	$-2.82271 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2$	+366	+426	0.0043282	0.0206060
(14.57)	1.101344 + 486.170	−1.28368	+744	+842	0.0070037	0.0244770
(27.05)	1.198037 + 676.824	+0.21467	+1142	+1203	0.0102007	0.0300224
(42.95)	1.332724 + 761.625	+0.38478	+873	+879	0.0115109	0.0334940
(50.22)	1.401169 + 792.192	+0.48627	+312	+232	0.0119923	0.0346640
(59.19)	1.493626 + 849.342	+0.76167	−11	−143	0.0129115	0.0366780
(69.71)	1.611733 + 926.046	+0.99825	−477	−602	0.0141153	0.0396506
(77.06)	1.698362 + 995.097	+0.88069	−538	−713	0 0151246	0.0429960
(88.20)	1.809015 + 1092.625	+0.88376	−495	−632	0.0165882	0.0473785
(94.69)	1.837905 + 1028.165	+0.83755	−258	−255	0.0156109	0.0445714
(97.25)	1.841475 + 1017.413	+1.06516	−83	—	0.0155009	0.0436266

Die Werte für $s_{15/4}$ sind nicht die direkt gefundenen, sondern in Rücksicht auf die während der Beobachtungen eingetretenen Verdunstungen die um $^1/_4 x + {}^1/_2 y + z$ vermehrten, wo x und z die Verdunstung während eines Temperaturzyklus (Reihe), y von einer Reihe zur zweiten darstellt. Die Prozent-Argumente mufsten einer vorläufigen Tafel entnommen werden, welche von der definitiven nur um einige Hundertstelprozent abweicht. Die Werte $s_0 - s_{15}$ und $s_{15} - s_{60}$ sind aus den Ausdehnungsformeln berechnet und zwar mit Rücksicht auf die weitere rechnerische Behandlung auf sieben Stellen der Dichte.

Die Gröfsen x und y sind für alle Lösungen vergleichbar, da die Volumina der untersuchten Säuren sehr nahe einander gleich waren. Stellt man sie als Funktion des Prozentgehalts dar, so sieht man, dafs beide Kurven einen etwa sinusförmigen Verlauf zeigen und zwischen 50 und 60 % die O-Achse schneiden. Links liegen die Punkte der Wasserabgabe, rechts diejenigen der Wasseraufnahme. Der rechte Zweig schneidet die O-Achse etwa bei $97^1/_2$ %. Das bedeutet, dafs an diesem Punkte (Dichtenmaximum) durch Wasseraufnahme eine verschwindend geringe Änderung des Prozentgehalts eintritt. Der Punkt, bei dem Wasserabgabe und Aufnahme sich die Wage halten, liegt etwas anders als oben angegeben, auf Grund des ganz verschiedenen Luftzustandes, bei welchem die Beobachtungen stattfanden.

Ergänzende Bestimmungen wurden nötig für niedrige Prozente (1—4 %), für 84 %[1] und $99^1/_2$ %[1] — für niedrige Prozente

[1] Siehe weiter unten S. 137.

wegen der Unmöglichkeit quadratische Ausdehnungsformeln anzuwenden, für 84 %, wegen des Ausdehnungsmaximums, für 99½ %, um die Extrapolation der Ausdehnungskoeffizenten zu kontrollieren.

Zur Untersuchung gelangten (unter einer Vaselinölschicht) die Säuren von 1.003; 2.042, 3.124 und 4.050 %. Die Beobachtungen wurden zunächst sämtlich mit Hilfe einer parabolischen Formel auf ganze Grade reduziert. Es ergab sich für $s_{t/15}$:

Temp. in °	1.003 %	2.042 %	3.124 %	4.050 %
0	1.00839	1.01604	1.02372	1.03041
15	1.00700	1.01409	1.02138	1.02762
25	1.00467	1.01154	1.01858	1.02461
35	1.00142	1.00811	1.01500	1.02087
45	0.99746	1.00407	1.01071	1.01652
55			1.00590	1.01171

Die Interpolation, auf ganze Prozente auf graphischem Wege einfach und sicher ausgeführt, lieferte folgende Tabelle:

Dichte	0 %	Diff.	1 %	Diff.	2 %	Diff.	3 %	Diff.	4 %
$s^{0}/_{15}$	1.00074	763	1.00837	737	1.01574	709	1.02283	723	1.03006
$s^{4}/_{15}$	1.00087	729	1.00816	714	1.01530	697	1.02227	704	1.02931
$s^{15}/_{15}$	1.00000	698	1.00698	682	1.01380	675	1.02055	673	1.02728
$s^{25}/_{15}$	0.99794	671	1.00465	661	1.01126	651	1.01777	651	1.02428
$s^{35}/_{15}$	0.99493	647	1.00140	644	1.00784	637	1.01421	634	1.02055
$s^{45}/_{15}$	0.99111	633	0.99744	637	1.00381	613	1.00994	627	1.01621
$s^{55}/_{15}$	0.98663						1.00514	626	1.01140

Die Kurven sind so gelegt, dafs das Dichtenmaximum möglichst den von Despretz[1] bezw. de Coppet[2] ermittelten Werten nahekommt.

Teil II. **Ableitung der Fundamental- und der Ausdehnungstafel.**

a) Die Ausgleichung der Ausdehnungsergebnisse.

Da alle Versuche die 11 Ausdehnungen als Funktion des Prozentgehalts in einfacher Weise ohne Zuhilfenahme einer übergrofsen Zahl von Konstanten darzustellen, nicht zum Ziele führten, so wurde

[1] *Ann. Chim. Phys.* [2] **70** (1839), 75.

[2] *Bull. Soc. Vaud.* **29** (1893), 30; *Ann. Chim. Phys.* [7] **3** (1894), 246.

ein graphisches Verfahren eingeschlagen. Es wurde zunächst eine rohe Nährungsformel gesucht, um die übrigbleibenden Abweichungen graphisch auszugleichen. Die beiden Formeln lauteten:

$$(A) = s\ {}^{0}/_{4} - s\ {}^{15}/_{4} = 0.000741 + 0.02955\,p/100 - 0.01430\,(p/100)^2$$

$$(B) = s\ {}^{15}/_{4} - s\ {}^{60}/_{4} = 0.015814 + 0.059085\,p/100 - 0.051075\,(p/100)^2 + 0.02268\,(p/100)^3$$

Diese Formeln geben Differenzen ΔA und ΔB gegen die Beobachtungen, welche in Fig. 2 dargestellt sind.

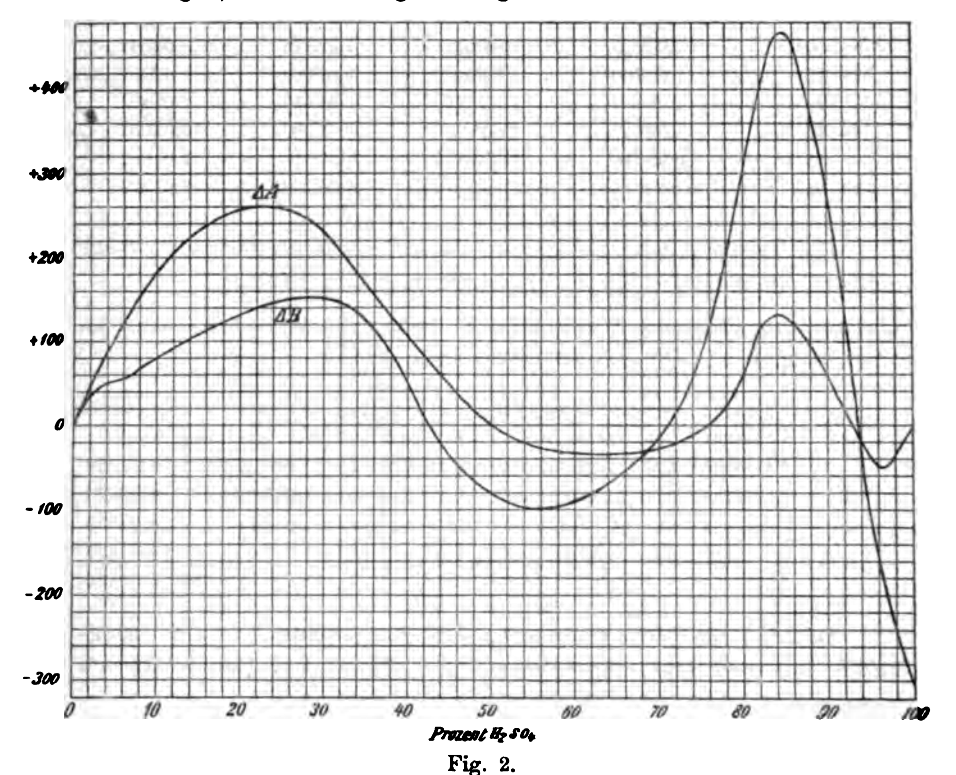


Fig. 2.

%	7.45	14.57	27.05	42.95	50.22	59.19	69.71	77.06	88.20	94.69	97.25
$\Delta A \cdot 10^6$	+1464	+2259	+2511	+717	+17	−310	−277	+103	+905	−286	−446
$\Delta B \cdot 10^6$	+663	+1065	+1511	−71	−815	−917	−215	+1600	+3607	−620	−2107

Um die Gestalt des steilen Maximums in der Nähe von 84% genauer festlegen zu können, wurde die Ausdehnung (3 Tem-

peraturen genügen, wegen der quadratischen Formel, welche sämtliche Ausdehnungen über 80 % befriedigend darstellt) durch eine 83.72 % Säure bestimmt, wobei wegen der kurzen Dauer des Versuches eine Bedeckung mit Vaselinöl statthaft ist. Es ergab sich:

$$s^{t}/_{4}\cdot 10^{5} = 177214 - 110.17\,(t-15) + 0.106\,(t-15)^{2}, \text{ oder}$$

$$s\,^{0}/_{4} = 1.78890,\ s\,^{15}/_{4} = 1.77214,\ s\,^{60}/_{4} = 1,72471,\ \Delta A \,.\, 10^{6} = +\,1303,$$
$$\Delta B \cdot 10^{6} = +\,4640$$

Die der Kurve entnommenen ΔA und ΔB Werte für ganze Prozente über 8 % geben in Einheiten der 5. Dezimale der Dichte die Dichtenänderungen A (0°—15°) und B (15°—60°) sowie die Ausdehnungskoeffizienten ε_1 und ε_2 in der Formel $s_t = s_{15} + \varepsilon_1 (15 - t) + \varepsilon_2 (15 - t)^2$ [$\varepsilon_1 = \frac{9A+B}{180}$, $\varepsilon_2 = \frac{3A-B}{2700}$; ε_1, ε_2 in 0.000001 der Dichte].

%	A	B	ε_1	ε_2	%	A	B	ε_1	ε_2
8	456	2092	344	−2.7	55	1245	3565	820	+0.6
10	536	2205	390	−2.2	60	1300	3688	855	+0.8
15	715	2469	495	−1.2	65	1357	3825	891	+0.9
20	864	2708	582	−0.4	70	1415	3976	928	+1.0
25	980	2922	653	+0.1	75	1481	4178	972	+1.0
30	1061	3107	703	+0.3	80	1583	4501	1042	+0.9
35	1102	3246	732	+0.2	85	1682	4774	1106	+1.0
40	1133	3325	751	+0.3	90	1635	4702	1079	+0.8
45	1163	3377	770	+0.4	95	1557	4441	1025	+0.9
50	1197	3462	791	+0.5	100	1599	4345	1041	+1.7

Aus der Tafel der ε_1 und ε_2 folgt für eine 99½ % Säure die Gleichung:

$$s^{t}/_{4} = s\,^{15}/_{4} - 0.001035\,(t-15) + 0.0000015\,(t-15)^{2}$$

Diese Gleichung stellt die Beobachtungen sehr befriedigend dar.

t	10.90°	16.79°	16.80°	23.68°	29.75°
s (beob.)	1.84198	1.83587	1.83585	1.82889	1.82274
s (ber.)	1.84190	1.83589	1.83588	1.82887	1.82279

b) Die Ausgleichung der Dichten- und Prozentbestimmungen, sowie die Ableitung der Fundamentaltafel.

Alle Versuche, die beobachteten Werte oder irgend eine Funktion derselben in eine einzige Formel zu fassen, führten nicht zum

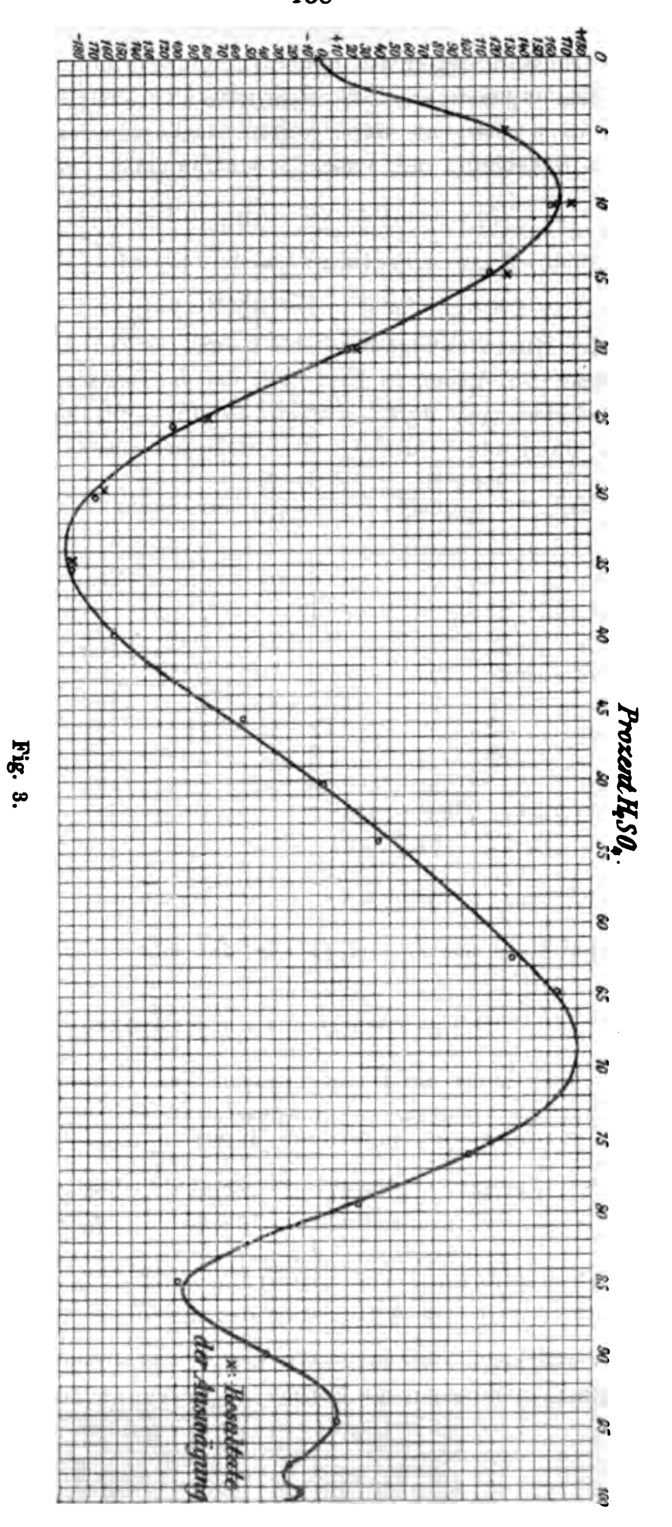

Prozent H_2SO_4.
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
×: Resultate

Fig. 3.

Ziele. Von 0%—70% lassen sich zwar die Beobachtungen auf ganz verschiedene Art durch Formeln wiedergeben, darüber hinaus versagt jedoch eine analytische Darstellung. Wie aber auch die uns unbekannte Funktion beschaffen sein mag, soviel ist aus den Beobachtungen zu entnehmen, dafs die Dichte **stetig** mit dem Prozentgehalt wächst oder abnimmt. Die von anderen Beobachtern angenommenen Unstetigkeiten im zweiten Differentialquotienten der Dichte (als Funktion der Prozentzahlen) gehen aus unseren Resultaten nicht hervor. Wollte man sie aber von vornherein als bestehend annehmen und auf diese Voraussetzung hin eine Ausgleichung vornehmen, so würde man mehr aus den Beobachtungen herauslesen, als sie mit Rücksicht auf ihren wahrscheinlichen Fehler erkennen lassen.

Die graphische Wiedergabe der Resultate wurde in derselben, die Darstellung (wegen der Gleichheit des Mafsstabes an allen Stellen) erheblich erleichternden Art und Weise vorgenommen, wie bei der Ausdehnung. Der reziproke Wert der Dichte, das spezifische Volumen, wurde durch eine Näherungsformel berechnet und die Abweichungen δ der Beobachtungen gegen diese Formel in einer Kurve (Fig. 3) graphisch aufgetragen.

Die Formel lautete:

$$v = v_0 \frac{1 - x}{1 + ax} + \frac{v_{100} \cdot x}{1 + b(1 - x)} - \frac{x}{3}(0.5 - x)(0.8 - x)(1 - x);$$

$$a = -0.1991 \qquad b = +1.4256 \qquad x = \frac{p}{100}:$$

$v_{100} = 0.544751$, abgeleitet aus der extrapolierten Dichte für $x = 1$ (100%); $s^{15}/_{4} = 1.83570$ $\quad v_0 (x = 0) = 1.000874$.

Die Werte der δ sind folgende:

$p/_{100}$	δ in 0.00001	$p/_{100}$	δ	$p/_{100}$	δ	$p/_{100}$	δ
0.04975	+128	0.19965	+23	0.39700	−140	0.75862	+105
(0.05014)[1]	+133	(0.24621)	−76	0.44735	−61	0.79176	+29
(0.09901)	+178	0.25352	−100	0.50260	+5	0.84802	−98
0.10124	+165	(0.29774)	−149	0.54217	+40	0.89688	−3
0.14612	+120	0.30140	−154	0.62203	+133	0.94435	+13
(0.14767)	+132	(0.34749)	−170	0.64763	+166	0.97716	−19
(0.19794)	+28	0.35161	−171	0.69878	+177	0.99523	−13

[1] ( ) enthält die durch Auswägung S. 133 ermittelten Werte.

Die Kurve (Fig. 3) ist so gelegt, dafs die Abweichungen ΔV gegen die beobachteten Punkte entsprechen der angenommenen Unsicherheit der Dichte von 0.00005 und der Unsicherheit des Prozentgehalts von 0.03 $^0/_0$. ΔV ist daher kleiner gewählt als der nach der Formel: $\frac{1}{s^2}$ (0.03 ds/dp + 0.00005) berechnete Wert.

Zur Berechnung der **Fundamentaltafel**, welche zu dem Argument „Prozentgehalt" die Dichten $s_{18/4}$ und $s_{18/18}$ liefert, wurden die Ordinaten der Kurve von Prozent zu Prozent abgelesen und mittels der Formel

$$\frac{1}{s_{18/4}} = \frac{v_0(1-x)}{1+ax} + \frac{v_{100}\,x}{1+b(1-x)} - \frac{x}{3}(0.5-x)(0.8-x)(1-x) + \text{Kurve};$$

abgekürzt:

$$\frac{1}{s_{18/4}} = \quad \text{I} \quad + \quad \text{II} \quad - \quad \text{III} \quad + \quad \text{IV}$$

berechnet. Man erhält so in 0.00001 der Dichte beispielsweise für:

$^0/_0$	I	II	III	IV	$1/s_{18/4}$	$s_{18/4}$
0	100087.5	0.0	0.0	0	1.00087	0.99913
10	91908.8	2386.1	-840.0	+169	0.93624	1.06810
20	83390.8	5090.0	-960.0	+17	0.87538	1.14236
30	74512.0	8179.8	-700.0	-160	0.81832	1.22202
40	65249.0	11744.4	-320.0	-185	0.76538	1.30654
50	55576.5	15902.3	0.0	+1	0.71480	1.39900
60	45466.4	20815.3	+160.0	+116	0.66558	1.50244
70	34888.7	26709.4	+140.0	+177	0.61915	1.61511
80	23810.0	33911.3	0.0	+4	0.57725	1.73236
90	12193.8	42910.3	-120.0	-32	0.54952	1.81977
100	0.0	54475.1	0.0	0	0.54475	(1.83570)

Aus der so von zehntel Prozent zu zehntel Prozent berechneten Fundamentaltafel (Tafel 1 und 2 der Originalabhandlung, im Auszuge S. 176 mitgeteilt) erhält man mit Hilfe der Ausdehnungskoeffizienten die Tafel 8 der Originalabhandlung (im Auszuge ebenfalls S. 176—178 dieser Arbeit), welche von 0° bis 60° von Prozent zu Prozent die zugehörige Dichte enthält. Die Angabe der 5. Dezimale hat dabei nur rechnerische Bedeutung.

Eine **Kontrolle** der Fundamentaltafel ist, abgesehen von den Auswägungsbeobachtungen mit 40 $^0/_0$ Säure als Ausgangssäure (S. 133), dadurch gegeben, dafs die für die beobachteten Prozent-

zahlen ermittelten Dichten verglichen werden mit den nach der Fundamentaltafel interpolierten. Wie die folgende Tabelle zeigt, weisen die übrigbleibenden Fehler keinen systematischen Gang auf; sie erreichen nicht 0.02% bezw. 0.0002 der Dichte.

% H_2SO_4	Dichte $s^{15}/_4$		Differenz in		% H_2SO_4	Dichte $s^{15}/_4$		Differenz in	
	beob.	aus-geglich.	Dichte 5. Dez.	%		beob.	aus-geglich.	Dichte 5. Dez.	%
4.975	1.03299	1.03299	0	0	39.700	1.30394	1.30392	+2	+0.002
5.014	1.03321	1.03326	−5	−0.007	44.735	1.34882	1.34900	−18	−0.019
9.901	1.06730	1.06740	−10	−0.014	50.260	1.40154	1.40156	−2	−0.002
10.124	1.06899	1.06898	+1	+0.001	54.217	1.44131	1.44133	−2	−0.002
14.612	1.10167	1.10163	+4	+0.006	62.203	1.52670	1.52655	+15	+0.014
14.767	1.10265	1.10278	−13	−0.017	64.763	1.55499	1.65509	−10	−0.009
19.794	1.14070	1.14077	−7	−0.010	69.878	1.61370	1.61368	+2	+0.002
19.965	1.14202	1.14209	−7	−0.009	75.862	1.68426	1.68422	+4	+0.003
24.621	1.17850	1.17856	−6	−0.007	79.176	1.72286	1.72296	−10	−0.009
25.352	1.18447	1.18439	+8	+0.010	84.802	1.78251	1.78234	+17	+0.019
29.774	1.22004	1.22017	−13	−0.015	89.688	1.81796	1.81806	−10	−0.020
30.140	1.22306	1.22317	−11	−0.013	94.435	1.83747	1.83748	−1	−0.004
34.749	1.26139	1.26146	−7	−0.009	97.716	1.84132	1.84137	−5	—
35.161	1.25489	1.26494	−5	−0.006	99.523	1.83768	1.83771	−3	(−0.008)

Auch für die Richtigkeit der Ausdehnungstafel wurde eine generelle Kontrolle dadurch herbeigeführt, daſs die bei den Ausdehnungsversuchen direkt erhaltenen Dichten auf die Dichte bei dem nächstliegenden ganzen Temperaturgrade umgerechnet und von der Verdunstung befreit wurden. Zu der so erhaltenen Dichte ($st/_{15}$) wurde durch Interpolation unter Berücksichtigung der zweiten Differenzen aus der Ausdehnungstafel die Prozentzahl abgeleitet. Die (an einigen Beispielen nachgewiesene) Übereinstimmung der Prozentwerte untereinander ist ein Maſsstab für die Zuverlässigkeit der Dichtebestimmungen und der Dichtenangaben in der Tafel.

t	$st/_{15}$	%	t	$st/_{15}$	%	t	$st/_{15}$	%
15	1.83970	94.68	26	1.82854	94.70	52	1.66465	77.10
15	1.83967	94.67	15	1.83969	94.68	52	1.66483	77.11
38	1.81654	94.71	15	1.83961	94.65	52	1.66469	77.10
38	1.81648	94.68	14	1.70136	77.10	26	1.68952	77.11
51	1.80374	94.68	14	1.70138	77.11	26	1.68958	77.11
51	1.80367	94.65	38	1.67798	77.11	15	1.70028	77.10
26	1.82859	94.72	38	1.67792	77.10	14	1.40297	50.20

t	$s\,t/_{15}$	%	t	$s\,t/_{15}$	%	t	$s\,t/_{15}$	%
14	1.40297	50.20	15	1.40217	50.20	51	1.03512	7.40
38	1.38427	50.20	15	1.40219	50.20	52	1.03465	7.41
38	1.38426	50.20	14	1.05113	7.42	25	1.04709	7.40
51	1.37421	50.19	14	1.05112	7.42	25	1.04708	7.40
51	1.37433	50.20	38	1.04154	7.40	15	1.05077	7.41
25	1.39441	50.21	39	1.04106	7.40	15	1.05078	7.42
25	1.39431	50.20						

Teil III. **Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schwefelsäure-Wassermischungen.**

a) Das Dichten- und das Kontraktionsmaximum.

Die Schwefelsäure gehört zu den wenigen Substanzen, welche in wässeriger Lösung ein Dichtenmaximum zeigen. Ausdrücklich darauf hingewiesen hat zuerst[1] F. Kohlrausch in einer kurzen Mitteilung.[2] Aus unseren Beobachtungen berechnet sich die Lage des Maximums zu 97.25 % ($s_{15/4} = 1.8415$), welcher Wert auch angenähert aus dem oben erwähnten Verlaufe der Verdunstung während der Ausdehnungsversuche bestätigt wird. Die Kontraktion C auf 1 kg Mischung (ausgedrückt in Bruchteilen des Liter) ist $p/100\left(\frac{1}{s_{100}} - \frac{1}{s_0}\right) + \frac{1}{s_0} - \frac{1}{s_l}$. Hierbei ist $\frac{1}{s_0} = 1.00087$,

[1] In der Originalarbeit ist irrtümlicherweise eine Notiz von Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* [2] **39** (1828), 360 in dieser Richtung interpretiert worden. Dafs 2 Säuren gleicher Dichte verschiedenen Prozentgehalt aufweisen können (also indirekt auf ein Maximum schliefsen lassen), hat bereits Meissner (Aräometrie II, S. 19, 1816) gezeigt; nach Gerlach (Salzlösungen 1859, S. 35) $s_{17.5} = 1.842$ für 97.22 nnd 100.45 %. Es mufs allerdings dahingestellt bleiben, ob diese Säuren als Lösungen derselben chemischen Substanz betrachtet werden können. Kolb (These, Lille 1865, S. 80) zeichnete auf Grund seiner Beobachtungen für eine 99.95 % Säure (falls keine analytischen Fehler begangen sind) und von Bineau für 98.5 %, welche mit unserem Wert gut stimmt, die Dichtenkurve (Tafel II) zwischen 96 und 100 % fast horizontal. Viel zwangloser (unter stetigem Übergang der Krümmungen) ist aber die Kurve von 90 % ab zu ziehen, wenn man das Dichtenmaximum einzeichnen würde. Kolbs Wert $s_{0\%} = 1.857$ entspricht auch unseren Beobachtungen. Aus unseren Tafeln folgt für 99.60 %: $s^0/_0 = 1.8519$; für 100.20 % direkt bestimmt und auf 0° reduziert $s^0/_0 = 1.8590$; interpoliert 1.856.

[2] *Pogg. Ann.* Ergänzungsband 8 (1878), 675.

$\frac{1}{s_{100}} = 0.54475$. Die Kontraktion C' (für ein Liter Mischung) ist $= C \cdot s$. Aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) erkennt man, dafs die Kontraktion für 1 kg bis etwa 25°/₀ stark ansteigt und dann unter allmählicher Abflachung der Kurve immer weniger; bei 57°/₀ verläuft die Kurve gradlinig, krümmt sich dann stark bis 75°/₀, schliefslich verschwindet die Krümmung uud die Kurve geht gradlinig bis 100°/₀. Das Maximum der Kontraktion 0.06249 fällt

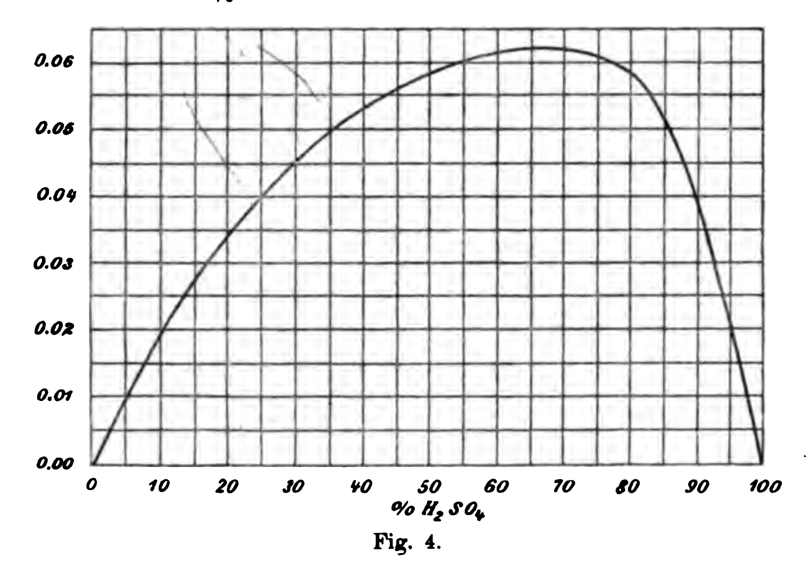


Fig. 4.

auf etwa 67°/₀. (Das Maximum für ein Liter bei graphischer Darstellung der Differenzen der Kontraktion von 2 zu 2 Prozent bei 76°/₀, an welchem Punkte die Differenzenkurve die O-Achse schneidet). Eine Darstellung der Werte in geschlossener analytischer Form ist nicht möglich. Es wäre sonst auch indirekt eine einfache Darstellung der Dichten als Funktion der Konzentration vorhanden. Die Hauptschwierigkeit ist bedingt durch die Abflachung bei 57°/₀

Unsere Werte gelten für 15° und stimmen mit den Angaben Pickenrings[1] überein, welcher darauf hinwies, dafs sich das Maximum mit der Temperatur stark verschiebt (bei 38.2°, 28.1°, 17.9°, 8.0° — an den Stellen 70.1°/₀, 69.1°/₀, 67.5°/₀ u. 67.0°/₀ mit einem Wert $C = 0.05991$, 0.06104, 0.06183, 0.06283. Aus Bineaus[2] Beobachtungen folgt für 63.4°/₀, 67.6°/₀, 68.2 und 70.3°/₀ bei 15° : $C =$

[1] *Chem. News.* **65** (1892), 14.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] **24** (1848), 337.

0.0616, 614, 619, 615, also eine unbestimmte Lage des Maximums; nach URE[1] liegt das Maximum bei 71.3%.

Die aus unseren Ermittelungen abgelesenen Kontraktionszahlen (für 1 kg) gibt die folgende Übersicht:

%	C in ccm	%	C in ccm	%	C in ccm	%	C in ccm	%	C in ccm
1	2.4	21	35.6	41	53.6	61	61.8	81	57.9
2	4.5	22	36.9	42	54.1	62	62.0	82	56.9
3	6.5	23	38.1	43	54.7	63	62.2	83	55.7
4	8.3	24	39.3	44	55.2	64	62.3	84	54.3
5	10.1	25	40.5	45	55.7	65	62.4	85	52.7
6	12.0	26	41.6	46	56.2	66	62.5	86	50.8
7	13.8	27	42.7	47	56.6	67	62.5	87	48.7
8	15.6	28	43.8	48	57.1	68	62.5	88	46.3
9	17.3	29	44.8	49	57.6	69	62.5	89	43.7
10	19.0	30	45.7	50	58.0	70	62.4	90	40.8
11	20.7	31	46.6	51	58.5	71	62.3	91	37.8
12	22.3	32	47.5	52	58.9	72	62.2	92	34.6
13	24.0	33	48.3	53	59.3	73	62.0	93	31.1
14	25.5	34	49.1	54	59.7	74	61.7	94	27.5
15	27.1	35	49.8	55	60.1	75	61.4	95	23.7
16	28.6	36	50.5	56	60.4	76	61.0	96	19.7
17	30.1	37	51.2	57	60.8	77	60.6	97	15.4
18	31.5	38	51.9	58	61.1	78	60.1	98	10.7
19	32.9	39	52.5	59	61.4	79	59.5	99	5.6
20	34.3	40	53.0	60	61.6	80	58.7	100	0.0

b) Die Bildung von Hydraten.[2]

Die singulären Punkte im Verlaufe der Dichten der Schwefelsäurelösungen sind vielfach verwendet worden, um als Stütze des Nachweises von in der Lösung vorhandenen Hydraten zu dienen. Die vorher beschriebenen Untersuchungen über den Verlauf der Dichte für diesen Zweck uneingeschränkt zu verwenden, geht aber nicht an, weil diese Untersuchungen in erster Linie auf eine möglichst grofse absolute Genauigkeit hinzielen. Sie zerfallen infolgedessen in eine Reihe voneinander gänzlich unabhängiger Einzelbeobachtungen. Darunter leidet naturgemäfs die innere Übereinstimmung und die unvermeidlichen zufälligen Fehler, besonders diejenigen in der Bestimmung des Prozentgehalts lassen die inneren Eigenschaften der

[1] *Quaterl. Journ. Sc.* 4 (1818), 123.

[2] Ergänzungen der Literatur durch einige nach dem Druck der Originalarbeit erschienenen Arbeiten. Bezüglich einiger hier nicht erwähnten Arbeiten siehe das Literaturverzeichnis S. 225—239 der Originalabhandlung.

Dichtenfunktion nicht mit der für den vorliegenden Zweck erforderlichen Sicherheit erkennen. Aber selbst die genauesten relativen Bestimmungen des Prozentgehalts, welche von PICKERING[1] herrühren, lassen nur qualitative Schlüsse zu. Die Dichte und Kontraktion ist keine einfache Funktion der Zusammensetzung. Elektrostriktion, Dissoziationen und Assoziationen dürften wohl von wesentlicher Bedeutung sein. Nicht einmal für den einfachsten Fall, der Lösung von Nichtleitern ist es gelungen, die Dichte in eindeutigen mathematischen Zusammenhang mit anderen physikalischen und chemischen Konstanten des gelösten Stoffes zu bringen. Die Dichte kann daher, zumal auch noch der Einfluſs der Temperatur auf die Verschiebung der singulären Punkte zu beachten ist, diejenigen Veränderungen, welche ausschlieſslich durch Assoziation des Lösungsmittels an die Moleküle des gelösten Stoffes bedingt sind, nur in groben Zügen wiedergeben. Allerdings ist nicht zu verkennen, daſs einige Funktionen der Dichte singuläre Punkte aufweisen, welche in der Nähe von Hydratstellen liegen. Eine ausschlaggebende Bedeutung ist diesem Zusammenfallen nicht beizumessen. Bei der groſsen Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen PICKERINGS lassen sich die beiderseitigen Ergebnisse ohne Schwierigkeit in dasselbe Schema einfügen. Als unabhängige Bestätigung der Hydrattheorie darf aber eine so vorgenommene Verwertung des Zahlenmaterials nicht aufgefaſst werden.

Bei der Prüfung unserer Zahlen für den Nachweis von Hydraten sind zunächst die von MENDELEJEFF[2] angegebenen Kennzeichen für das Vorhandensein von Hydraten einer eingehenden Würdigung unterworfen worden. Nach MENDELEJEFF ist die Gröſse $\frac{ds}{dp}$ eine lineare Funktion der Konzentration nur in einem kleinen Bereich; sie weist an den Punkten 84.48% (Dihydrat, H_2SO_4, H_2O), 73.13% (Trihydrat, H_2SO_4, $2H_2O$), 47.57% (nahezu H_2SO_4, $6H_2O$) und 3.50% (H_2SO_4, $150H_2O$) einen Sprung auf. Dieser Zerfall der Kurve $\frac{ds}{dp}$ in 5 gerade Linien ist gleichbedeutend mit der Zerlegung[3] der ursprünglichen Dichtenkurve in 5 getrennte Parabeln. Unsere Werte führen zu folgenden Parabeln:

[1] *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 63.

[2] Lösungen (Petersburg 1887), S. 201 ff.; *Zeitschr. phys. Chem.* 1, (1887), 275; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19 (1886), 380.

[3] Ähnliche Zerlegungen von LANGBERG, *Pogg. Ann.* 60 (1843), 56, versucht; dagegen HERITSCH, Fortschr. Physik I, S. 459, 1890; ferner MEYER, *Zeitschr. deutsch. Ing.* 22 (1878), 151.

I. $s^0/_4 \cdot 10^4 = 9998.7 + 76.4p - 0.96p^2$ $0 < p < 4$.
II. $s^0/_4 \cdot 10^4 = 9998.7 + 71.65p + 0.205p^2$ $4 < p < 47$.
III. $s^0/_4 \cdot 10^4 = 9998.7 + 63.30p + 0.381p^2$ $47 < p < 73$.
IV. $s^0/_4 \cdot 10^4 = 325.14p - 1.3316p^2$ $73 < p < 84$.
V. $s^0/_4 \cdot 10^4 = 18516.9 + 21.57(100 - p) - 3.692(100 - p)^2$ $84 < p < 100$.

Bei Berechnung von 2 zu 2 % zeigen sich in den einzelnen Gruppen systematisch verlaufende Differenzen, die sich bei der Ausgleichung nicht beseitigen lassen. Die 5 einzelnen Teile der Dichtenkurve sind daher durch Parabeln nicht darzustellen.

Aufser der Funktion 4: $\left(\frac{ds}{dp}\right)$ sind aber auch folgende Funktionen durch singuläre Punkte für die Hydratstellen ausgezeichnet:

1. $\frac{ds}{dt}$ 2. $p : \frac{ds}{dt}$ 3. $\frac{ds}{dt} : s$ 5. C_l (die Kontraktion auf ein 1 Liter Mischung)

Berechnet man diese 5 Funktionen Φ und bildet von 2 zu 2 % fortschreitend die Differenzen (entsprechend den Werten $\frac{d\Phi}{dp}$), so treten bei graphischer Darstellung zunächst heraus das Dichtenmaximum bei 97¼ %, das Ausdehnungsmaximum bei 84 % (= $H_2SO + 2H_2O$), das Kontraktionsmaximum (für 1 kg bei 68 %, $H_2SO_4 + 2H_2O$; für ein 1 l bei 76 %). Singuläre Punkte liegen aufserdem zwischen 3—7 % (5 Andeutungen), 45—49 % (2), 91—92 % (3). Die Änderung in den Kurven zwischen 3—7 % läfst sich nicht durch Hydratbildung, wohl aber durch Änderungen in der Dissoziation (in höheren Konzentrationen nur Spaltung in H/HSO_4 statt in 3 Jonen[1] erklären. Die Lage des Dichtenmaximums hat offenbar nichts mit Hydratbildung zu tun. Am augenfälligsten ist das Zusammenfallen zahlreicher Punkte mit dem Dihydrate, welches in festem Zustand (siehe weiter unten) schon lange bekannt ist, sodann mit dem Trihydrat, wahrscheinlich auch mit dem Hexahydrat. Im allgemeinen sind MENDELEJEFFS[2] Schlüsse hiermit übereinstimmend.

PICKERING zerlegt auf Grund seiner aus den Beobachtungen abgeleiteten, mit Hilfe eines biegsamen Lineals[3] „geglätteten", d. h.

---

[1] Vergl. BARNES, *Trans. Roy. Soc. Canada* **6** (1902), 37; DRUCKER, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 602.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19** (1886), 379. Lösungen S. 174.

[3] Über die Berechtigung dieser Methode hat eine lebhafte Diskussion stattgefunden, besonders im Hinblick auf den Einflufs kleiner Beobachtungs-

von den zufälligen Beobachtungsfehlern auf rein graphischen Wege befreiten Kurven in viel zahlrreichere Abschnitte als MENDELEJEFF. Auch sind diese Kurvenstücke nicht Parabeln, sondern mindestens Kurven dritter Ordnung, da erst $\frac{d^2 s}{dp^2}$ durch eine gerade Linie wiedergegeben wird. Es ist klar, das jede irgendwie gestaltete Kurve in dieser Weise analytisch dargestellt wird. Diese Darstellung ist kaum etwas anderes als eine immer mögliche Ausgleichung ohne physikalische Bedeutung mit mindestens der dreifachen Zahl von Konstanten, als Zerlegungen in einzelne Abschnitte vorgenommen sind. Die Krümmungswechsel liegen (abgeleitet aus der Dichte und der Kontraktion) bei 1 %, 4 %, 18—19 %, 29—31 %, 47—51 %, 58—60 % 73—74 % 78—79 % 84—86 %, 93.6 %, 97 bis 98 %. Zu den oben bereits angegebenen singulären Punkten kommen also noch hinzu: 1 %, 18—19 %, 29—31 %, 58—60 %, 78—79 %, Punkte, die wohl kaum definierten Hydraten entsprechen können.

Unter diesen Umständen kann die Dichte allein von dem Vorhandensein von Hydraten kein zutreffendes Bild geben. PICKERING hat daher auch eine Reihe von anderen physikalischen Eigenschaften zum Nachweis der Hydrate herangezogen, Bei der folgenden Erörterung haben sämtliche bekannten Eigenschaften Berücksichtigung gefunden, wobei nur die graphische Darstellung der Eigenschaft selbst, nicht aber etwaige Differentiale zur Auffindung singulärer Punkte zur Verwendung kamen.

Zur Benutzung der spezifischen Wärme bei Zimmertemperaturen in graphischer Darstellung sind die Resultate PFAUNDLERS,[1] MARIGNACS[2], THOMSENS[3], PERSONS[4] und BODES[5] nicht geeignet.

Die unten folgenden (im Auszuge mitgeteilten) Untersuchungen

fehler auf die Verschiebung der singulären Punkte und die Form der Kurven: LUPTON, *Phil. Mag.* [5] **31** (1891), 418; HAYES, *Phil. Mag.* [5] **32** (1891), 99; RÜCKER, *Phil. Mag.* [5] **32** (1892), 304; **33** (1902), 204; PICKERING, *Phil. Mag.* [5] **32** (1892), 90; **33** (1892), 132, 436; *Chem. News* **63** (1891), 305; **64** (1891), 1, 311; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 1104.

[1] *Wien. Sitzungsber.* [II] **56** (1867), 126; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 798.

[2] *Archiv. Genève* **39** (1870), 217; *Ann. chim. Phys.* [5] 8 (1876). 410.

[3] *Pogg. Ann.* **90** (1853), 274; Thermochem. Unters. 1 (1882), 46; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 496.

[4] *Ann. Chim. Phys.* [3] **33** (1851), 437.

[5] *Zeitschr. angew. Chem.* **2** (1889), 244.

Birons[1], (bei denen bedeutet: *n* Anzahl g mol (18.016 g) Wasser auf 1 mol (98.076) Säure, *M* das Molekulargewicht der Mischung, *C* die spez. Wärme für die Gewichtseinheit bei Zimmertemperatur, $M\,C'$ die spez. Wärme der Mischung, berechnet nach der Mischungsregel) ergeben Werte von $D = MC - C'$, welche bei graphischer Darstellung Minima bei 85.6 und 25.6, Maxima bei 47 und 95 $^0/_0$ aufweisen.

Aus den zahlreichen Untersuchungen[2] über Lösungs- und Mischungswärmen, welche wenig übereinstimmen, lassen sich nur 2 singuläre Punkte (H_2SO_4 mit 1 und 2 H_2O) erkennen. Dem Mono-

$^0/_0$	*n*	*C*	$M\,C'$	*D*	$^0/_0$	*n*	*C*	$M\,C'$	*D*
100.0	0	0.3352	32.88	0	33.11	11	0.7412	231.06	11.48
97.44	0.1428	0.3404	35.45	+1.19	31.21	12	0.7584	249.07	10.74
94.82	0.2976	0.3554	38.24	+1.48	30.34	12 1/2	0.7647	258.08	10.87
91.81	0.4856	0.3786	41.63	+1.19	29.52	13	0.7717	267.09	10,67
89.36	0.6483	0.4016	44.56	+0.48	28.00	14	0.7837	285.10	10.57
85.48	0.9246	0.4345	49.54	−0.31	26.63	15	0.7948	303.12	10.38
84.48	1	0.4408	50.90	−0.27	25.39	16	0.8041	321.14	10.49
82.48	1.1555	0.4466	53.70	+0.60	24.26	17	0.8122	349.15	10.74
77.91	1.5439	0.4517	60.70	+3.84	23.22	18	0.8203	357.17	10.70
73.13	2	0.4628	68.90	+6.83	22.27	19	0.8277	375.18	10.68
64.47	3	0.5012	86.93	10.68	21.38	20	0.8339	393.20	10.94
57.64	4	0.5420	104.94	12.72	15.36	30	0.8768	573.36	13.47
52.13	5	0.5805	122.96	13.74	9.82	50	0.9171	933.68	17.61
47.57	6	0.6152	140.98	14.14	5.16	100	0.9551	1834.48	20.10
43.75	7	0.6475	158.99	13.83	3.50	150	0.9688	2735.88	22.13
40.49	8	0.6776	177.01	12.89	2.65	200	0.9763	3636.08	22.53
37.69	9	0.7020	195.02	12.35	1.34	400	0.9877	7239.28	24.65
35.25	10	0.7231	213.04	11.85	0.676	800	0.9937	14445.7	26.2
					0.339	1600	0.9968	28858.5	28.8

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 190.

[2] Hess, *Pogg. Ann.* **47** (1839), 210; **50** (1840), 387; **56** (1842), 463; *Bull. Acad. Petersb.* **4**, 34; Andrews, *Ann. Chim. Phys.* [3] **4** (1842), 316; Abria, *Ann. Chim. Phys.* [3] **12** (1847), 167; Graham, *Phil. Mag.* [3] **22**, 329; *Erdm. Journ.* **30** (1843), 152; Favre und Silbermann, *Compt. rend.* **24** (1847), 1081; *Ann. Chim. Phys.* [3] **37** (1853), 418; Favre und Quaillard, *Compt. rend.* **50** (1860), 1150; Thomsen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 496; **7** (1873), 772; Thermochem. Unters. **2**, 488; **3** (1882), 9, 44; *Pogg. Ann.* **90** (1853), 261; *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 323; Pfaundler, Festschrift Naturforscherges. 1869; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 798; *Sitzungsb. Wien. Akad.* [2] **71** (1875), 155; Berthelot, *Compt. rend.* **77**, 24; **78** (1873), 716; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30** (1873), 442; [5] **4** (1875), 460. 488. 531; Mendelejeff, „Lösungen" S. 190 ff.; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19** (1886), 400; Pickering, *Journ. Chem. Soc.* **57** (1890), 94; *Phil. Mag.* [5] **40** (1895), 472; Knietsch, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4104.

hydrat (bei Fortsetzung der Untersuchungen für rauchende Säuren) **entspricht** kein ausgezeichneter Punkt. Gegen die Verwendung dieser Eigenschaft zum eindeutigen Erkennen von Hydraten sind gewichtige Einwände[1] erhoben worden.

Das Molekularvolumen weist nach PICKERING[2] Unstetigkeitspunkte[3] auf bei 83.5%, 60%, 30%; die Ausdehnungskurve wesentlich bei 84 und 73%, (die übrigen „Unstetigkeiten" sind unsicher und stark mit der Temperatur veränderlich).

Die genaue Untersuchung der Gefrierpunktskurve ist am geeignetsten zum einwandsfreien[4] Nachweis von Hydraten. Bisher sind aber anscheinend die Beobachtungen[5] noch nicht sicher genug. Für die verdünnten Lösungen unter 10% ist charakteristisch das Minimum des Gefrierpunktes, dessen Lage nach DRUCKER auf 0.1 n., nach JONES auf eine etwa 0.3 n. Lösung fällt. Dieses Minimum, welches auch für fast alle Salze, auch solche, von denen keine Hy-

[1] THOMSEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7 (1874), 772; Anm. S. 148; *Journ. prakt. Chem.* [2] 18 (1882), 1; BERTHELOT, *Mécan. Chim.* I, 359, 521; NICOL, *Chem. News* 54 (1886), 53. 191; dagegen PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* 49 (1886), 411; COLSON, *Ann. Chim. Phys.* [7] 29 (1903), 276; BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1901), 185; HARTLEY, *Trans. Dubl. Soc.* [2] 7 (1900), 308.

[2] *Journ. Chem. Soc.* 63 (1893), 102.

[3] Vergl. einen ähnlichen Nachweis für Metallverbindungen (Hg mit Na, K, Li) nach MAEY, *Zeitschr. phys. Chem.* 29 (1899), 119; 50 (1904), 201.

[4] MEYERHOFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26 (1893), 2475; PICKERING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 30.

[5] PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 331; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 3317; 25 (1892), 1099; THILO, PICTET und ALTSCHUL, *Chem. Ztg.* 16 (1892), 1688; *Compt. rend.* 119 (1894), 642; *Zeitschr. f. Kälteind.* 4 (1897), 11; RAOULT, *Compt. rend.* 100 (1885), 982. 1535; PONSOT, Sur la congélation des dissolutions étendues. Paris 1896; *Ann. Chim. Phys.* [7] 10 (1897), 79; ABEGG, *Wied. Ann.* 64 (1898), 686; MAC GREGOR u. BARNES, *Trans. Royal Soc. Canada* 6 (1900), 3, 37; JONES, *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 629; WILDERMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 348; 19 (1896), 241; *Phil. Mag.* [5] 40 (1895), 119; DRUCKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 602; JONES und CHAMBERS, *Amer. Chem. Journ.* 23 (1900), 89; JONES und GETMAN, *Amer. Chem. Journ.* 27 (1902), 433; *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1904), 244; CHAMBERS, *Amer. Chem. Journ.* 23 (1900), 512; PFAUNDLER und SCHNEGG, *Wien. Sitzungsb.* [2] 71 (1875), 351; HILLMAYR, *Wien. Sitzungsb.* [2a] 106 (1897), 5; LUNGE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14 (1881), 2649; D.R.P. 24402. Sodaindustrie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 825; KNIETSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 4088; BIRON, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31 (1899), 521; JACQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.* [3] 30 (1850), 343; PIERRE und PUCHOT, *Ann. Chim. Phys.* [5] 2 (1874), 164; LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.* 11 (1889), 71; KEIR, *Phil. Transact.* Jahr 1787; BERTHELOT, *Compt. rend.* 78 (1874), 716; HAMMERL, *Wien. Sitzungsber.* [2] 72 (1876), 11; HARTMANN, *Zeitschr. angew. Chem.* 16 (1903), 1155.

drate bekannt sind, nachgewiesen ist, kann bedeuten, dafs in der Nähe der erwähnten Konzentration (3 %) der Übergang von einem Zerfall der Moleküle in 2 Ionen in einen solchen in 3 Ionen sich vollzieht. Es kann aber auch die Grenze für Hydratbildung durch das Minimum charakterisiert sein, und zwar entweder die Grenze von Bindungen des Lösungswassers an Molenkomplexe oder an die Ionen der Säure. Bei geringeren Konzentrationen können nur noch wenige Hydratmoleküle vorhanden sein, da nach Barnes die Depression eines Gemenges von Salzsäure und Schwefelsäure aus der Dissoziation der ungemischten Substanzen berechenbar ist. Bis 34 % ist nur das Hydrat mit 6 Molen Wasser wahrscheinlich, da nach Hillmayr[1] bei Annahme dieser Verbindung die Herabsetzung des Gefrierpunktes dem Raoultschen Gesetze folgt. Zwischen 35 % und 75 % wird die Untersuchung sehr schwierig, weil die Gefrierpunkte sehr tief (— 88°) liegen und leicht Unterkühlung möglich ist. Eine Unterkühlung tritt auch noch bei stark konzentrierten Lösungen ein, sobald nicht eines der festen Hydrate am Boden liegt. Nach Jacquelain kann das Dihydrat bis — 35° unterkühlt werden, trotzdem sein Gefrierpunkt bei + 8.5° liegt. Pickering findet scharfe Krümmungsänderungen in der Gefrierkurve aufser für die Hydratpunkte mit 1 und mit 4 Wassermolen noch für 90 %, 79 %, 29.5 %. Nur für wenige singuläre Punkte ist nachgewiesen, dafs Kristalle fester Hydrate sich ausscheiden, dafs Mutterlauge und Kristalle dieselbe Zusammensetzung zeigen (Löslichkeitsbestimmung der Hydrate), sowie dafs die Kurve in der Nähe des betreffenden Gefrierpunktmaximums nach dem Raoultschen Gesetze[2] berechenbar ist. Nach Küster[3] ist auch aus der Art des Abfalls zu sehen, bis wie weit das Hydrat unzersetzt besteht. Nach allen Untersuchungen, besonders denen von Pfaundler und Schnegg, sowie von Biron, ist sicher das Dihydrat in Lösung vorhanden. Das Gefriermaximum von 8.53° (Marignac, Biron) fällt auf 84.5 %, entsprechend der berechneten Zusammensetzung (Pfaundler, Pickering; Knietsch bei 83.3 %). Unerklärlich ist die von Knietsch konstatierte Singularität bei 97 ½ %. Nach Biron sind noch sicher Gefriermaxima zu konstatieren für 73.1 %: — 38.9° ($H_2SO_4 + 2H_2O$) für 57.6 %: — 29°

[1] S. Note 5, S. 149.

[2] Hierbei ist wahrscheinlich das Wasser mit dem doppelten Molekulargewicht einzusetzen.

[3] *Chem. Ztg.* **1904**, 132; *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 1; *Zeitschr. angew. Chem.* **17** (1904), 1512 — auch für HNO_3.

($H_2SO_4 + 4H_2O$), wobei sich feste Hydrate ausscheiden. Die Ausscheidung der festen Hydrate (Mono-, Dihydrat) ist schon lange bekannt (KEIR, JACQUELAIN, PIERRE und PUCHOT, MARIGNAC[1]) und in der Technik verwendet worden (LUNGE).

Die eingehende physikalisch-chemische Untersuchung steht wesentlich noch aus, so dafs auf diesem Wege das Vorhandensein der Hydrate mit 1, 2, 4 und 6 Wasser in Lösung noch nicht sicher nachgewiesen ist.

Die Kurve der Dampfspannungen[2] bezw. der Siedepunkte läfst ausgezeichnete Punkte nicht sicher erkennen. Gerade diejenige Mischung, welche die gröfste Differenz gegen den nach der Mischungsregel berechneten Siedepunkt zeigt, fällt nicht mit einem bestimmten Hydrate zusammen. Die molekulare Dampfdruckerniedrigung weist, wie die Gefrierpunktsdepression, ein Minimum[3] bei einem Gehalt von 0.1 n. auf.

Ein Maximum der inneren Reibung[4] fällt genau mit dem Dihydratpunkte zusammen; ($100\,^0/_0$ ist kein ausgezeichneter Punkt), die relative molekulare Kompressibilität[5] hat ebenso, wie die korrelate Oberflächenspannung[5] in der Nähe von $48\,^0/_0$ ($H_2SO_4 + 4$ oder $5H_2O$) einen singulären Punkt; die relative Kompressibilität ein Maximum bei $78\,^0/_0$. Scharf ausgeprägte Minima zeigt die Re-

[1] *Archiv. Genève* [2] **22** (1853), 225; *Ann. Chim. Phys.* [3] **39** (1853), 184; *Journ. pr. Chem.* **61** (1854), 45.

[2] REGNAULT, *Ann. Chim. Phys.* [3] **15** (1845), 173; ferner R. v. HELMHOLTZ, *Wied. Ann.* **27** (1886), 532; TAMMANN, *Mém. Petersb.* **35** (1887), Nr. 9; *Wied. Ann.* **36** (1889), 706; SOREL, *Bull. Soc. Mulh.* **59** (1889), 237, 253; KOPP, Modifikation der mittleren Eigenschaft **1841**, S. 55; KNIETSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4110; BRIGGS, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **22** (1903), 1275; PERKINS, *Sill. Journ.* **40** (1890), 301; JOHNSON, *Chem. News* **68** (1893), 211; ASTON und RAMSAY, *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 171; KORTRIGHT, *Journ. phys. Chem.* **3**, (1899), 328; TATE, *Phil. Mag.* [4] **26** (1863), 502; SMITS, *Proc. Amsterdam Akad.* **2** (1899), 88; **4** (1901), 163; *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 385; DIETERICI, *Wied. Ann.* **62** (1897), 616; **67** (1899), 859; LUNGE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, (1878), 370; BURT, *Chem. Soc.* 85 (1904), 1339.

[3] Vergl. über seine Lage, JONES und GETMAN, *Chem. News* **89** (1904), 157.

[4] KNIETSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4110; GRAHAM, *Phil. Trans.* [1] **151** (1861), 373; *Lieb. Ann.* **123** (1862), 105; GROTRIAN, *Wied. Ann.* **8** (1879), 529.

[5] RÖNTGEN und SCHNEIDER, *Wied. Ann.* **29** (1886), 196, 208; WHATMOUGH, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 129; KNIETSCH, l. c.; LINEBARGER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 5; RAMSAY und ASTON, *Journ. Chem. Soc.* **65** (1899), 167; Einzelwerte: GRUNMACH, Abhandl. Eich. Komm. **3** (1902), 174, aufserdem: VALSON, Etudes moléculaires, Grenoble 1864; VOLKMANN, *Wied. Ann.* **11** (1880), 194; **17** (1882), 368; QUINCKE, *Pogg. Ann.* **160** (1877), 347.

aktionsgeschwindigkeit (Auflösungsgeschwindigkeit von Gufseisen nach KNIETSCH) bei $73^1/_2$ %, $93^1/_2$, 99.2 %.

Die Molekularrefraktion ist fast ganz konstant; in den singulären Punkten der Kurven anderer optischer Konstanten scheinen sich die Eigentümlichkeiten der Dichtenkurven wiederzuspiegeln. Wichtig ist nur das Maximum der Brechung bezw. der CAUCHYschen Koeffizienten[1] bei 84 %. Die Kurven der elektromagnetischen Drehung[2] weisen Wendepunkte bei 84 % und 55—60 % auf. Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit[3] und der Zersetzung durch den elektrischen Strom tritt die Sonderstellung des Hydrats $H_2SO_4 + H_2O$ (und wahrscheinlich auch des Hydrats mit $2H_2O$) hervor. Das Monohydrat zeigt ein scharf ausgeprägtes Maximum des Widerstandes. Bezüglich anderer singulärer Punkte führen verschiedenartige Berechnungen, besonders bei Berücksichtigung des Temperatureinflusses, auch zu verschiedenen Lagen dieser Punkte. Nach ARMSTRONG käme der Leitfähigkeitsuntersuchung eine gröfsere Bedeutung für die Erkenntnis von Hydraten zu, weil sich bestimmte Verbindungen (analog den Kupfer-Zinkgemischen) oft durch Knickpunkte der Leitfähigkeit andeuten. In verdünnten Lösungen ist nach BARNES das Vorhandensein einer erheblichen Zahl von Hydratmolekülen ausgeschlossen.

Aus der Gesamtheit dieser Untersuchungen wird die Existenz des Hydrats $H_2SO_4 + H_2O$ am wahrscheinlichsten, unsicherer wird schon

---

[1] Literatur: HANDL und WEISS, *Sitzungsber. Wien Akad.* [II.] **30** (1858), 389; VAN DER WILLIGEN, *Arch. Musée Teyler* **1** (1867), 74; *Arch. Néerland.* **3** (1868), 122; GLADSTONE (und HIBBERT), *Phil. Trans.* **160** (1870), 30; *Journ. Chem. Soc.* **67** (1895), 381; LEBLANC, *Zeitschr. phys. Chem.* **4** (1889), 553; HALLWACHS, *Wied. Ann.* **53** (1894), 1; PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* **63** (1893), 99; BARY, *Compt. rend.* **118** (1894), 71; VELEY, *Proc. Roy. Soc.* **69** (1901), 86.

[2] PERKIN, *Journ. Chem. Soc.* **63** (1893), 57.

[3] KOHLRAUSCH und NIPPOLDT, *Pogg. Ann.* **138** (1869), 238, 370; GROTRIAN, *Pogg. Ann.* **151** (1874), 378; W. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* **17** (1882), 69, 82; BOUTY, *Compt. rend.* **108** (1889), 393; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3** (1884) 433—500; F. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* **26** (1885), 161; HENRICHSEN, *Forhdl Kristiania*, 1878; GUTHRIE, *Phil. Mag.* [5] **10** (1880), 328; BOURGOIN, *Bull. Soc. Chim.* [2] **12** (1869), 433; CROMPTON, *Journ. Chem. Soc.* **53** (1888), 116; ARMSTRONG, *Journ. Chem. Soc.* **53** (1888), 125; *Proc. Roy. Soc. Lond.* **40** (1886), 268; *Chem. News* **53** (1886), 229, 241, 253; MENDELEJEFF, *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 273; KUNZ, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1902), 591; KNIETSCH, l. c.; WHETHAM, *Proc. Roy. Soc.* **66** (1900), 192; *Phil. Transact. A.* **194** (1900), 321; BARNES, *Trans. Nova Scot. Akad.* **10** (1899), 129; *Elektrochem. Zeitschr.* **7** (1900), 195; *Trans. Roy. Soc. Canada* **6** (1900), 37; KLAUSEN, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **7** (1896), 137.

der Nachweis der Hydrate mit 2, 4 und 6 H_2O; zumal da nach KNIETSCHS graphischer Darstellung die singulären Punkte, welche zu einem Hydrate gehören, bei den verschiedenen Eigenschaften oft weiter sich voneinander entfernen, als dem wahrscheinlichen Fehler[1] der Beobachtungen entspricht. Gegen die Deutung der ausgezeichneten Punkte als Hydratstellen spricht aufserdem, dafs einem ganz besonders hervortretenden Punkt[2] bei 98 % kein Hydrat entsprechen kann, sowie dafs in verdünnten Lösungen die in höheren Konzentrationen vorhandenen Hydrate sämtlich noch weiter[3] bestehen müfsten, sie aber bisher nicht zu erkennen waren.

Sicher nachweisen lassen sich die Hydrate mit 1 und 2 H_2O durch einige neuere Untersuchungen. LESPIEAU[4] hat durch Gefrierpunkterniedrigungsversuche gezeigt, dafs die Kristallschwefelsäure, das Dihydrat, ein einheitliches Lösungsmittel darstellt. JONES[5] konnte in Anlehnung an Versuche PICKERINGS[6] zeigen, dafs der Gefrierpunkt von reinster Essigsäure durch wenig wasserhaltige Schwefelsäure in der Weise herabgesetzt wird, dafs je zwei Mole Wasser mit einem Mol Säure zu einem Mol Trihydrat verbunden sind. Steigt die Menge des Wassers, so stimmt wieder die beobachtete mit der berechneten Depression überein, sobald man dem nicht als Hydrat gebundenen Wasser das doppelte Molekulargewicht gibt (WHETHAM).[6] Das Gleichgewicht zwischen Gemischen von Schwefelsäure, Wasser und Äthylalkohol folgt den Massenwirkungsgesetzen nach ZAITSCHEK,[7] sobald man annimmt, dafs ein Teil des Wassers (2 oder bei viel Säure 1 Mol) durch die Säure gebunden wird. Die Theorie der Verdichtung des Wassers bei wasserhaltigen Salzen, welche SCHNEIDER[8] aufgestellt hat, führt ebenfalls zu den beiden Hydraten mit 1 und 2 Mol Wasser. Für Aufklärung der Konstitution der Schwefelsäurelösungen ist auch die von RAMSAY und ASTON[9] gegebene Berechnung der Assoziation aus den Temperaturkoeffizienten der Kapillarität zu verwenden.

---

[1] *Phil. Mag.* [5] **33** (1892), 132, 436.

[2] KNIETSCH, l. c.; MARIGNAC, *Journ. prakt. Chem.* **61** (1854), 45.

[3] KIRCHHOFF, *Pogg. Ann.* **104** (1858), 612; NERNST, Gött. Nachr. **12** (1892), 428; *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 345.

[4] *Bull. Soc. Chim.* **11** (1894), 75.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 419, vergl. dagegen OSTWALD, Lehrbuch IIa, 1893, 801.

[6] *Nature* **55** (1897), 223, 606; **56** (1897), 29 vergl. JONES, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1904), 244 über Assoziation.

[7] *Zeitschr. phys. Chem.* **24** (1897), 1.

[8] *Sitzungsber. Wien. Akad.* (IIb) **99** (1890), 186.

[9] *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 167.

Vom Standpunkt der Dissoziationstheorie läfst sich nichts stichhaltiges einwenden gegen die Existenz von Hydraten,[1] auch in verdünnteren Lösungen bis 3 %, in welchen bereits die Ionenzahl zurücksteht gegen die Zahl der unzersetzten und komplexen Moleküle. Sie läfst nach NERNST[2] diese Frage in der Schwebe. Auch sind ja die Anhänger der Ionentheorie selbst dazu übergegangen, die Existenz von komplexen Molekülen, bestehend aus einer Verbindung von Lösungsmittel mit den Ionen (Ionenhydraten),[3] anzunehmen zur Erklärung einer ganzen Reihe von Erscheinungen (Gültigkeit der Theorie VAN DER WAALS für die Lösungen, Kontraktion, Zusammenhang zwischen innerer Reibung, Diffusion, Wanderungsgeschwindigkeit und Atomgewicht, katalytische Wirkung der Neutralsalze bei chemischen Reaktionen, Minimum der Depression des Gefrierpunktes und des Dampfdruckes, Abweichungen der starken Elektrolyte vom OSTWALDschen Verdünnungsgesetz). Die Hydrate, seien es nun Ionenhydrate oder Molekularhydrate, stehen (nach WERNER,[3] sowie nach ABEGG und BODLÄNDER)[3] in der Skale der chemischen Verbindungen den Metallammoniakverbindungen am nächsten. HANTSCH[4] hat die Existenz von Hydraten (unbestimmter Zusammensetzung) durch Löslichkeitsverteilung nachzuweisen gesucht; ROTHMUND[5] durch die abnorme Löslichkeitserniedrigung, welche Phenylthiocarbamid durch diejenigen

---

[1] RAOULT, *Compt. rend.* **100** (1885), 982, 1335; JONES und CHAMBERS, *Amer. Chem. Journ.* **23** (1900), 89; BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* **40**, (1902) 185.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 345; vergl. BANCROFT, *Journ. phys. Chem.* **3** (1899) 551.

[3] CIAMICIAN, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 405; VAN DER WAALS, *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1890), 215; VAN LAAR, *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 248; OSTWALD, Lehrbuch IIa (1893), 801; v. EULER, *Wied. Ann.* **63** (1897), 273; *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1898), 541; **32** (1900), 348; ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 471, 490; BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 185; **43** (1903), 41; JONES und GETMAN, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1904), 272, 286; SMITS, *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1902), 385; WERNER, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 294; **15** (1897), 3; JONES und GETMAN, *Chem. News* **89** (1904), 157; *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 303. Die Abweichnung der berechneten von der beobachteten Gefrierpunktsdepression ist in konzentrierten Lösungen von Salzen um so gröfser, je mehr Wassermolen von Salz in Form von festen kristallinischen Hydraten gebunden werden. — Ferner: JONES und GETMAN, *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 451; *Amer. Chem. J.* **32** (1904), 308; *Phys. Rev.* 18 (1904), 146; *Ber. Chem. Ges.* **37** (1904), 1311. — BILTZ, *Ber. Chem. Ges.* **37**, 3036; DE COPPET, *J. phys. Chem.* 8 (1904), 531. — SMITS, *Proc. Amsterd.* **12** (1903), 599.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 258, 292; **38** (1901), 705.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1901), 413; **40** (1902), 611.

Salze erfährt, welche Hydrate bilden; NERNST[1] durch Überführungsversuche an Säuregemischen, deren einer Teil ein schlechter Leiter ist. Nach WERNER[2] macht das Zusammentreffen von grofser Löslichkeit und Hydratbildung im festen Zustande auch das Vorhandensein der Hydrate in Lösung wahrscheinlich.

Weitere Beweise[3] für die Existenz von Hydraten lassen sich ableiten aus der Absorption und der Dampfspannung von Gasen in Salzlösungen, aus dem Farbwechsel und dem Absorptionsvermögen der Lösungen bei Änderung von Temperatur und Lösungsmittel.

Sehr einleuchtende Beweise hat BERTHELOT[3] gegeben. Besonders wichtig sind diejenigen, welche zeigen, dafs nur dann die Reaktionsfähigkeit einer Säure abnimmt, sobald so viel Wasser vorhanden ist, dafs ein Teil der Säure durch Verbindung mit dem Lösungsmittel der Mitwirkung an der Reaktion entzogen ist.

Das Vorhandensein von Hydraten der Schwefelsäure in Lösung ist daher wohl begründet, zumal da auch für eine ganze Reihe anderer Säuren[4] die gleiche Bindung des Lösungswassers nachgewiesen ist (Borsäure (?), Molybdänsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure).

c. Die Konstitution der 100 % Säure und das Dichtenminimum bei 99.6 %.

Eine grofse Zahl von Beobachtungen über die Dichte von Schwefelsäurelösungen stützt sich bezüglich der Prozentzahlen auf

---

[1] GARRARD und OPPERMANN, Gött. Nachr. **1900**, S. 86; LOTTMAR, Gött. Nachr. **1900**, S. 70.

[2] *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 294; **15** (1897), 3.

[3] SETSCHENOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **4** (1889), 117; ROTHMUND, *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1901), 401; BERTHELOT, *Compt. rend.* 78 (1874), 716, 769; *Ann. Chim. Phys.* [5] **4** (1875), 460, 488, 534; PFAUNDLER u. SCHNEGG, *Wien. Sitzungsber.* [II.] **71** (1875), 351; THOMSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 18 (1882), 1; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7 (1873), 772; PICKERING, *Zeitschr. phys. Chem.* 7 (1891), 378; CHARPY, *Ann. Chim. Phys.* [6] **29** (1893), 5; FLAWITZKY, Kasan **1894**; BARY, *Compt. rend.* **118** (1894), 71; VAILLANT, *Ann. Chim. Phys.* [7] 28 (1903). 213; vergl. auch Arbeiten von HARTLEY z. B. *Proc. Dubl. Soc.* **9** (1901), 551, *Trans. Dubl. Soc.* [2] **7**, 313; *Journ. Chem. Soc.* 81, (1902), 556; **83** (1903), 221, 401, 658; RUSSELL, *Chem. News* **51** (1894), 259; DONNAN, *Journ. Chem. Soc.* 81 (1902), 939: WERNER und GUBSER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579. E. BAUR, von den Hydraten; G. RUDORF, Lichtabsorption. Sammlung chemischer Vorträge, Band VIII—IX, Stuttgart 1903. Vergl. Anhang — BERTHELOT, *Méc. Chim.* II. 153, 164.

[4] KÜSTER, *Chem. Ztg.* 27 (1904), 132; *Zeitschr. angew. Chem.* **16** (1903) 939. 1001; (ERDMANN), 1080, 1512; *Zeitschr. anorg. Chem.* **41** (1904) 1; ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **37**, 314; VELEY und MANLEY, *Journ. Chem. Soc.* **83** (1903), 1015; *Proc. Roy. Soc.* **69** (1899), 86; *Phil. Trans.* **191** (1898), 365; *Phil. Mag.* [6] **3**, (1902), 118; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28** (1895), 928.

die Annahme, dafs die (meistens durch Kristallisation erhaltene) Ausgangssäure 100% sei. Um Anschlufs an unsere Beobachtungsreihen zu gewinnen, bei denen die Gehaltsermittelung auf chemischem Wege erfolgte, war es erforderlich, auch das Verhalten der 100%-Säure einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen. Trotz der grofsen Zahl von Beobachtungen zeigt sich, dafs wir noch nicht ganz zuverlässig über die Konstitution dieser Säure unterrichtet sind. Sicher ist, dafs diese Substanz „rein", weder durch Kristallisation noch durch Eindampfen, sondern nur synthetisch durch Mischen von Schwefelsäureanhydrid mit konzentrierter (am besten 98%) Säure dargestellt werden kann. Gegen letztere Methode besteht allerdings das Bedenken, dafs wir nicht sicher sind, ob nicht durch die Art der Mischung, überhaupt durch die Vorgeschichte der Lösung, Flüssigkeiten von verschiedenen physikalischen Eigenschaften entstanden sind.

Die 100% Säure ist kein einheitlicher Körper, sie ist ein Gemenge von H_2SO_4, H_2O, SO_3 oder auch des Dihydrats mit seinen Dissoziationsprodukten,[1] möglicherweise ist aber auch kein freies Wasser vorhanden (wenigstens über 98%), sondern komplexe Säuren, wie Pyroschwefelsäure. Von welcher Konzentration ab diese Dissoziation beginnt, ist nicht sicher bekannt. SACKUR[2] fafst erst alle höher als 98% konzentrierten Lösungen, als Lösungen von SO_3 im Dihydrat auf. Wenn auch ein früherer Beginn der Dissoziation schon vom Dihydratpunkt an wahrscheinlich ist, so wird doch die Dissoziation erst erheblich in der Nähe von 97 oder 98%. Nur so läfst es sich erklären, warum gerade an diese Konzentration so charakteristische Erscheinungen gebunden sind. Diese Zersetzung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur nachweisbar und nicht erst beim Siedepunkt.[3] Freies Wasser kann nicht über 98% vorhanden sein, weil dann Schwefelsäureanhydrid löslich ist. Sobald aber der Prozentgehalt auch nur wenig unter 98%[4] abnimmt, wird das An-

[1] Sie ähnelt auch in ihrer Leitfähigkeit nicht den einheitlichen nicht leitenden Flüssigkeiten, sondern wie die Salpetersäure geschmolzenen Salzen, WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1904), 165 oder die Tellursäure: GUTBIER, *Anorg. Chem.* **29** 22.

[2] *Zeitschr. Elektrochemie* 8 (1902), 80; dagegen LIDBURYS Versuche, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 453 — die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit fällt in die Nähe des 100-Punktes.

[3] LUNGE, Sodaindustrie. Bd. 1, S. 143. 146, (1903); WANKLYN u. ROBINSON, *Proc. Roy. Soc.* **12** (1863), 507.

[4] KNIETSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4100. Darstellung der Kontaktsäuren.

hydrid sofort schwerlöslich. Diese starke Änderung in der Löslichkeit für Konzentrationen über und unter 98 % ist bedingt dadurch, dafs bei Gegenwart von nur Spuren von Wasser eine polymere Umwandlung eintritt.[1]

Dafs keine Konstitutionsänderung bei 100 % eintritt, sondern die vorhandene Zersetzung sich stetig fortsetzt, wird dadurch wahrscheinlich, dafs die meisten Kurven physikalischer Eigenschaften über den Punkt 100 % glatt hinweggehen. Auch dafs das Maximum des Gefrierpunktes auf 100 % (wahrscheinlich wohl 99.8 %) fällt, ist kein strikter Beweis für die Einheitlichkeit,[2] sondern nur vielleicht dafür, dafs die Zahl der wirksamen Moleküle ein Minimum ist. Pfaundler[3] und Mendelejeff[4] haben gezeigt, dafs eine synthetische 100 %ige Säure stark raucht an der Luft, also freie SO_3 enthält. Bei längerem Durchleiten eines Luftstromes (bei 98°) fällt der Gehalt auf 99.43 %. Sind die Temperaturen beim Durchleiten 200° und 317°, so erreicht man nach kurzer Zeit durch Entfernung des Anhydrids bereits 98.86 % bezw. 98.42 %. Bei 200° kann man auch aus 96 % Säure Anhydrid entwickeln (Prozefs der Oberflächenverdampfung).[5] Auch die von Marignac[6] durch Kristallisation erhaltene (der Dichte nach) 99.7 % Säure raucht bereits stark bei 30°—40°. Aus dem anscheinend sehr verwickelten Zersetzungsprozefs erklären sich auch einige bisher kaum beachtete Beobachtungen von Maumené.[7] Eine auf 326° erhitzte und dann wieder abgekühlte, in ihrem chemischen Gehalt aber nicht geänderte Säure entwickelt beim Zusammengiefsen mit Öl, Wasser und anderen Substanzen erheblich mehr Wärme, als dieselbe Säure, die mehrere Monate in Ruhe gestanden hat. Köchlin und Gerber[8] fanden, dafs eine auf 320° erhitzte und schnell auf 100° abgekühlte (97 % ?) Säure zum weiteren Abkühlen auf Zimmertemperatur erheblich mehr Zeit braucht, als eine nur auf 100° erhitzte Säure. Die bei höherer Temperatur in stärkerem Mafse sich bildenden Zersetzungsprodukte vereinigen sich nicht sofort. Wir haben es anscheinend hier mit

---

[1] Oddo, *Rend. Linc.* **10** b, 207; *Gazz. Chim. Ital.* **31** b, 158; *Bull. Soc. Chim.* **25** (1901), 897.

[2] Pickering, *Chem. News* **64**, 1. 311; **65** (1892), 50; *Journ. Chem. Soc.* **57** (1890), 338; vergl. Ramsay und Aston, *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 167.

[3] *Zeitschr. f. Chem.* **13** (1870), 66; *Sitzungsb. Wien. Akad.* [II] **71** (1875), 155.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17** (1884), 2536.

[5] Levinstein u. Morris, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **17** (1898), 435.

[6] *Ann. Chim. Phys.* [3] **39** (1853), 184; *Journ. prakt. Chem.* **61** (1854), 45.

[7] *Journ. Pharm. Chim.* [4] **22** (1877), 431.

[8] *Mondes*, **55** (1881), 481.

dem in der anorganischen Chemie seltenen[1] Fall langsam verlaufender Reaktionen zu tun. Die Vereinigung des freien Wassers und des Anhydrids entwickelt Wärme und verzögert die Abkühlung der hocherhitzten Säure. Erst allmählich wird der Gleichgewichtszustand erreicht, den die ausgeruhte Säure von vornherein besitzt. Eine hocherhitzte Säure entwickelt beim Verdünnen mit Wasser oder beim Zusatz verdünnter Säure mehr Wärme, als eine nicht erhitzte, da zu der Verdünnungswärme noch die Reaktionswärme zwischen H_2O und SO_3 oder $H_2S_2O_7$ hinzukommt. Es kann also gewöhnliche konzentrierte Säure in zwei Zuständen existieren, sie zeigt Hysteresis der Zusammensetzung.

Die bei $98\,^0/_0$ einsetzende starke Dissoziation verhindert es, dafs durch Eindampfen oder durch Destillation bei den verschiedensten Drucken höhere als $98-98\,^1/_2\,^0/_0$ige Lösungen erhalten werden können.[2]

Bei der grofsen Abhängigkeit der Eigenschaften der Schwefelsäure von der Vorbehandlung ist es nicht zu verwundern, dafs über die Herstellung und über die Dichte der $100\,^0/_0$igen Säure erhebliche Meinungsverschiedenheiten zwischen den einzelnen Beobachtern entstanden sind. Lunge und Naef,[3] W. Kohlrausch[4] sowie Pfaundler

---

[1] Ein ähnliches Verhalten zeigen Pyro- und Methaphosphorsäure, welche auch erst allmählich Wasser in Lösung aufnehmen unter Bildung von Orthophosphorsäure. Montemartini und Egidi, *Gazz. Chim. Ital.* [I] **31** (1901), 394; H. Giran, *Ann. Chim. Phys.* [7] **30** (1903), 268; Dissert., Paris, S. 64. Ferner: Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 197; Sabatier, *Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, 409; Tammann, *Z. phys. Chem.* **6**, 133; *Acad. Pétersb.* **35** (1887); Wiesler, *Z. anorg. Chem.* **28**, 206; Warschauer, *Z. anorg. Chem.* **36**, 137; Blake, *Amer. Chem. J.* **27**, 68 — für Molybdänsäure: Rosenheim, *Z. anorg. Chem.* **37**, 314 — Übergang: Roseo = in purpureo-Co-Salze: Kurnakow, *Z. anorg. Chem.* **8**, 102; Werner, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 35; **14**, 506; Hudson, *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 273.

Die Vereinigung der Zersetzungsprodukte dürfte nach denselben Gesetzen, wie sie für die Laktonbildung der Zuckeraldehyde und Zuckersäuren ermittelt sind, erfolgen. (Hudson, *Zeitschr. phys. Chem.* **44** (1903), 489; Hjelt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 1236; **25**, 3173; **29** (1896), 1861; *Act. Soc. Fennicae* **18** (1891), 521; Die Laktone, Stuttgart 1903; Landolt, Opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 248; Henry, *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 96; Fischer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 2626; Jacobi, *Lieb. Ann.* **272** (1893), 179.

[2] Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.* [2] **39** (1828), 360; Bineau, *Ann. Chim. Phys.* [3] **24** (1848), 337; Marignac, *Ann. Chim. Phys.* [3] **39** (1853), 184; *Journ. prakt. Chem.* **61**, 45; Roscoe, *Lieb. Ann.* **116** (1860), 203; Dittmar, *Zeitschr. f. Chemie* **13** (1870), 1; Schertel, *Journ. prakt. Chem.* **26** (1883), 246; Kolb, *Bull. Soc. Mulhous.* **42** (1872), 238; Knietsch, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4088.

[3] *Chem. Industrie* **6** (1883), 37.

[4] *Wied. Ann.* **17** (1882), 82.

und SCHNEGG[1] haben selbst bei viermaliger Kristallisation einer rauchenden Säure 100 % nicht erreichen können, selbst wenn Kristalle und Mutterlauge denselben Gehalt aufwiesen. Die durch diese Kristallisation aus der konzentrierten Säure des Handels bei möglichstem Ausschlufs von Mutterlauge erhaltenen Säuren sind zwar vielfach[2] (auch nach besonderen Analysen) zu 100 % angenommen worden. Doch sind in der Regel die Fehler der Analysen so grofs, dafs der Gehalt in Übereinstimmung mit den Dichteermittelungen ebensogut 99.8 % und darunter gewesen sein kann. PICKERING[2] gibt z. B. folgende Werte von 99.95, 99.82, 99.70, 99.86, 99.75, 99.96, 99.85, 99.90, im Mittel 99.85 ± 0.07 %; in Rücksicht auf einen möglichen Titerfehler von 0.1 % und der Abweichung in den Atomgewichten kann aber seine Lösung auch 99.66 % gehabt haben, wodurch die vollkommene Übereinstimmung mit unseren Dichtebestimmungen erreicht wird.

Die durch Auskristallisation erhaltene Säure besitzt die Dichte $s_{15/4} = 1.8372$, sie hat die kleinste elektrische Leitfähigkeit und greift am wenigsten die Metalle an (KNIETSCH). Es scheint, dafs sie mit einer Säure von etwa 99.6 % identisch ist, welche im Dichteminimum gelegen ist. Stellt man nämlich für alle bisher untersuchten Säuren in der Nähe von 100 % graphisch die Dichte als Funktion des Prozentgehaltes dar, so sieht man, dafs die Beobachtungen nicht auf einer einzigen Kurve liegen, sondern wahrscheinlich 2 Kurven angehören. Beide haben aber das gemeinsam, dafs ein Punkt kleinster Dichte existiert, welcher nicht auf den Gehalt von 100 % fällt. Der Zerfall in 2 Kurven dürfte dem verschiedenen Gehalt an ganz geringfügigen[3] Verunreinigungen der Ausgangssäure zur Last zu legen sein. Das Minimum der ersten Kurve (reinste Säuren, KNIETSCH, W. KOHLRAUSCH) fällt auf 99.5 %, das der zweiten auf 99.75 %. Verwertet sind folgende Beobachtungen:

---

[1] *Wien. Sitzungsber.* [II] 71 (1875), 351.

[2] MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [3] **39** (1853), 184 (analytisch 100.1 statt 99.8 %); *Archiv. Genève* **39** (1870), 280 (99.68 und 99.55 % berechnet). F. KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.* **159** (1876), 233; *Pogg. Ann.* Ergänzgsbd. 8 (1878), 675 (Analyse ergab 99.4 %; berechnet 99.6 % und 99.7 % in der zweiten Arbeit). SCHERTEL, *Journ. prakt. Chem.* **26** (1882), 246; MENDELEJEFF, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **16** (1884), 455; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17** (1884), 302 Referat; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17** (1884), 2536; Lösungen, S. 155 (analytisch 99.95 ± 0.1 % statt 99.7 %). PERKIN, *J. Chem. Soc.* **49** (1886), 782 (99.61 % berechnet). PICKERING, *J. Chem. Soc.* **57** (1890), 73.

[3] Selbst 0.01 % Gehalt an fremden Substanzen ist noch wirksam (MARSHALL, *J. Soc. Chem. Ind.* **21** (1902), 1508.

KNIETSCH:[1] 98.65 % (1.8387); 99.40 (8372); 99.76 (8402); [100.00][2] (8484); 102.24 (8864).
W. KOHLRAUSCH:[3] 98.67 % (1.8402); 99.08 (8389); 99.43 (8378); 99.79 (8411); 99.98 (8452); 100.20 (8496); 101.12 (8638).
SCHERTEL:[4] 99.23 % (1.8387); 99.35 (8379); 100.00 (8368).
WINKLER:[5] 98.56 % (1.8406); 99.16 (8382); [99.68][6] (8430); 100.34 (8493); 100.66 (8555); 101.60 (8681); 101.98 (8774).
GERLACH:[7] 100.45 % (1.8414).
LUNGE:[8] 99.47 % (1.8395); 100.01 % (8384); 100.49 (8414).
PICKERING:[9] 99.74 % (1.8372).
Normaleichungskommission:[10] 99.52 % (1.8377); 100.20 (8432).

Aus den Kurven ersieht man, dafs hinter dem Minimum 0.1 % Änderung im Gehalte die Dichte um mehr als 0.001 verschiebt. Es ist daher, da die Genauigkeit der Analysen selbst bei grofser Sorgfalt schwer über diese Grenze gesteigert werden kann, die Ermittelung der Dichte der 100 % Säure mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, zumal da man nur allerreinste Säure, synthetisch aus MERCKscher Säure und Anhydrid (nach dem Kontaktverfahren) hergestellt, bedeckt mit Vaselinöl anwenden dürfte. Die Fehler der bisherigen Bestimmungen sind daher auch trotz aller Aufmerksamkeit der Beobachter noch beträchtliche (etwa 0.3 % oder 0.002 der Dichte).

Teil IV. Vergleich unserer Dichtenbestimmungen mit den von anderen Beobachtern ermittelten Resultaten.

a) Vergleich mit denjenigen Arbeiten, in denen die Prozentzahlen wesentlich auf physikalischer Grundlage gewonnen sind.

In einer grofsen Reihe der genauesten Untersuchungen, bei denen es darauf ankam, den Gang der Dichte oder gleichzeitig auch anderer physikalischer Konstanten an möglichst viel Punkten zu er-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4100.
[2] Fällt aus der Kurve heraus.
[3] *Wied. Ann.* **17** (1882), 82.
[4] *Journ. prakt. Chem.* **26** (1882), 246.
[5] *Chem. Industrie* **3** (1880), 194; Mafsanalyse, 1. Aufl., S. 93.
[6] Fällt stark heraus aus der Kurve.
[7] Salzlösungen, S. 37, (Freiberg 1859).
[8] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881) 2649; *Chem. Industrie* **6** (1883), 37.
[9] *Journ. Chem. Soc.* **57** (1890), 73.
[10] Siehe S. 132.

mitteln, sind die weniger konzentrierten Lösungen durch Verdünnung einer ihrem Prozentgehalt nach bekannten Ausgangslösung mit Wasser in exakt ermitteltem Verhältnis hergestellt worden. Um die in sich homogenen und relativ sehr zuverlässigen Bestimmungen mit unseren Beobachtungen zur Deckung zu bringen, müssen alle Prozentwerte mit einem konstanten Faktor multipliziert werden. Die Methode ist analog der von uns benutzten Kontrollmethode für die Dichten zwischen 0 und 40%.

Delezenne[1] Faktor 0.975.

%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$s\,^{15}/_0$	0.99864	1.06586	13782	21542	29756	38661	48601	59463	70908	80497	84056
Δp[2]	—	0.00	−0 01	−0.02	−0.05	−0.05	−0.05	−0.04	−0.05	+0.08	—
$s\,^{25}/_0$	0.99548	1.06045	13113	20784	28981	37797	47671	53629	69958	79399	82865
s_{15-25}	0.0032	0.0054	0.0067	0.0076	0.0078	0.0086	0.0093	0.0083	0.0094	0.0110	0.0119
ach Tafel	0.0021	0.0041	0.0058	0.0070	0.0075	0.0078	0.0084	0.0090	0.0100	0.0109	0.0101

Marignac[3] Faktor 0.9955.

%	100	52.13	35.25	26.63	17.88	9.82	5.16	2.65	1.34
Δp	−0.13	+0.02	−0.03	+0.01	−0.01	+0.02	+0.03	+0.03	−0.025
$s^{15}/_4$	1.83708	41766	26457	19361	12559	06639	03394	01708	00855

Die folgende Tabelle gestattet eine Kontrolle unserer Ausdehnungstafel ($s_{15/4}$ ist abgeleitet aus $s_{t/4}$ mit Hilfe dieser Tafel).

Temp.	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$	Temp.	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$	Temp.	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$	Temp.	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$
0	1.85289	83697	0	42987	41774	0	27575	26471	0	20381	19370
9.67	4271	704	9.67	2201	65	9.67	6855	58	8.10	19833	64
13.47	3877	706	13.47	1896	65	13.47	6575	56	10.55	19667	63
18.01	3413	709	18.01	1534	64	18.01	6244	52	15.70	19322	60
19.13	3301	711	19.13	1446	66	19.13	6163	57	17.91	19172	58
23.00	2910	714	—	—	—	—	—	—	22.61	18859	60
14.41	3782	709	14.41	1822	67	14.41	6511	59	14.26	19425	67
18.64	3347	707	18.64	1485	64	18.64	6200	56	20.02	19035	60
21.93	3015	709	21.93	1225	65	21.93	5961	56	25.55	18663	59
25.48	2661	711	25.48	0943	64	25.48	5701	53	30.62	18323	53
30.30	2182	713	30.30	0570	68	30.30	5354	55	35.37	18008	54

[1] *Recueil Trav. Soc. des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille* (1823/4) **3** (1826), 1.

[2] Bezüglich der Korrektionen wegen anderer Temperaturskale, Wasserdichte, Reduktion auf luftleeren Raum u. s. w. mufs bezüglich der einzelnen Arbeiten auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Mitgeteilt werden hier nur die Originalprozente und Dichte, sowie die Abweichung Δp, Δs gegen unsere Resultate.

[3] *Archives Genève* **39** (1870), 280.

Temp.	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$	Temp.	$s\,t/_4$	$s\,^{15}/_4$
0 [1]	1.13370	12569	07163	06637	03721	03393	01919	01711	0	00979	00854
9.04	2892	65	6870	45	3554	400	825	15	8.61	932	60
15.50	2539	59	6629	42	3386	395	700	07	13.68	859	54
15.82	2522	60	6617	42	3377	395	692	06	19.07	750	54
22.02	2179	55	6366	40	3183	392	531	05	23.34	644	54
26.83	1910	54	6158	36	3014	393	385	05	27.21	534	54
30.01 [2]	1731	54	6015	34	2931	391	278	06			

F. KOHLRAUSCH,[3] Faktor = 1.003 (für alle Lösungen mit Ausnahme von 99.4 %).

%	$s^{18}/_4$	$\varDelta p$	%	$s^{18}/_4$	$\varDelta p$	%	$s^{18}/_4$	$\varDelta p$	%	$s^{18}/_4$	$\varDelta p$
2.51	1.0162	+0.07	24.89	1.1799	+0.07	49.61	1.3946	+0.02	82.06	1.7550	+0.04
5.04	0333	+0.09	29.92	2201	±0.00	59.95	5014	±0.00	87.52	8026	−0.07
10.05	0676	+0.01	34.87	2614	+0.02	71.46	6315	−0.04	95.20	(8368)	—
19.95	1410	+0.04	39.79	3038	+0.03	75.00	6735	−0.03	99.40	8345	—

F. KOHLRAUSCH,[4] Faktor = 0.997.

%	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
$s^{18}/_4$	8147	8200	8249	8290	8325	8352	8372	8383	8386	8376	8342
$\varDelta p$	−0.09	−0.09	−0.02	−0.02	±0.00	+0.01	+0.04	−0.01	— [5]	—	−0.05

THOMSEN,[6] ohne Faktor berechnet.

%	2.66	5.20	10.00	22.27	37.69	57.65
$s^{18}/_{18}$	1.0180	1.0355	1.0692	1.1593	1.2870	1.4722
$\varDelta p$	+0.01	−0.06	−0.11	+0.07	−0.10	+0.43

W. KOHLRAUSCH,[7] ohne Faktor berechnet. Minimum der Dichte $s_{18/4} = 1.8372$.

%	96.00	96.87	98.00	98.67	99.08	99.43	99.79	99.98	100.20	101.12
$s^{18}/_4$	1.8372	8385	8379	8372	8359	8348	8381	8422	8467	86.10
$\varDelta s$	−0.0004	+1	−2	+1	−2	−3	—	—	[+64]	—

Ausdehnung für 96—98 %: 0.00101 bei 18° entsprechend unserem Wert, 100 %: 0.00105 statt 0.00103.

[1] Temperatur für die ersten 4 Lösungen.

[2] Bei der dritten Lösung ist die Temperatur 28.98°.

[3] *Pogg. Ann.* 159 (1877), 233.

[4] *Pogg. Ann.* Ergänzungsband 8 (1878), 675.

[5] $s^{15}/_4 = 1.8416$ Maximum: in unserer Tafel 1.8415.

[6] Thermochem. Unters., Bd. 1, S. 46. Bd. 2, S. 437.

[7] *Wied. Ann.* 17 (1882), 82. Gehalt nach Verdünnung auf etwa 50 % ermittelt aus bekannten Tafeln unter wiederholter Kontrolle durch chemische Analyse.

Röntgen und Schneider,[1] Faktor = 0.9954.

p	$s^{18}/_4$	Δp	p	$s^{18}/_4$	Δp	p	$s^{18}/_4$	Δp	p	$s^{18}/_4$	Δp
0	0.9987	±0.00	47.58	1.3707	−0.08	84.49	1.7726	+0.00	97.1	1.8384	+0.15
6.57	1.0420	−0.12	62.37	1.5230	+0.03	90.0	1.8132	−0.2	98.7	1.8379	−0.05
12.70	1.0857[2]	±0.00	76.56	1.6852	−0.02	92.7	1.8277	+0.1			
35.76	1.2669	+0.04	80.33	1.7288	−0.01	95.4	1.8360	+0.1			

Perkin,[3] Faktor = 0.9961.

Tmp.	%	$s\,t/t$	$s^{15}/_{15}$[4]	%	$s\,t/t$	$s^{15}/_{15}$	%	$s\,t/t$	$s^{15}/_{15}$	%	$s\,t/t$	$s^{15}/_{15}$
15°	100.0	1.83904	3897	84.42	77806	7799	73.06	65084	5077	64.38	55064	5057
20	(99.61	562	902	(84.17	423	805	(72 91	4754	073	(64.23	4754	050
25	ber.)	265	902	ber.)	071	793	ber.)	4467	066	ber.)	4493	046

Perkin,[5] Faktor = 0.9974.

%	$s^{15}/_{15}$	Δp	%	$s^{15}/_{15}$	Δp	%	$s^{15}/_{15}$	Δp	%	$s^{15}/_{15}$	Δp
100	1 83840	+0.04	93.66	83617	+0.03	57.94	47966	−0.03	18.92	13464	−0.02
99.92	83872	+0.03	84.35	77753	−0 02	47.41	36678?	?	14.02	09785	−0.02
(99.84)	(83904)	+0.02	73.00	65021	+0.04	35.16	26529	−0.01	11.15	07706	−0.02
96.60	84264	+0.06	64.41	55074	+0.00	28.01	20620	−0.02	9.18	06305	−0.03

Pickering[6] Faktor = 0.9974.

%	$s^{18}/_4$[7]	Δp	%	$s^{18}/_4$	Δp	%	$s^{18}/_4$	Δp	%	$s^{18}/_4$	Δp
0	99869′	±0.000	24	17121	−0 016	54	43516	−0.023	84	76952	−0.010
1	00557	±0.000	26	18703′	−0.014	56	45571	−0.024	86	78758	−0.025
2	01222	−0.013	28	20306′	−0.016	58	47664	−0.030	88	80282′	−0.036
3	01885	−0.020	30	21925	−0.019	60	49807′	−0.026	90	81546	−0.002
4	02553	−0.011	32	23566	−0.020	62	51994	−0.016	92	82540	+0.018
5	03225	−0.005	34	25277	−0.015	64	54215′	−0.006	94	83281′	+0.03
6	03898′	−0.013	36	26909	−0.011	66	56475	+0.012	95	83554′	+0.08
8	05267	−0.026	38	28616′	−0.006	68	58762′	+0.023	96	83747′	+0.08
10	06664	−0.026	40	30349	−0.004	70	61080	+0.035	97	83850′	+0.04
12	08088′	−0.022	42	32116	+0.003	72	63418′	+0.040	97½	83865	+0.05
14	09534	−0.023	44	33910′	+0.005	74	65769′	+0.040	98	83851	−0.02
16	11006	−0.021	46	35748′	+0.002	76	68118′	+0.035	98½	83805′	−0.04
18	12502′	−0.016	48	37624	−0.002	78	70449	+0.028	99	83717′	−0.04
20	14018	−0.019	50	39543	−0.010	80	72740′	+0.028	99½	83581	−0.01
22	15559′	−0.017	52	41506	−0.017	82	74929′	+0.015	100	83378	+0.04

[1] *Wied. Ann.* **29** (1886), 196, 208.

[2] Bei 18.1°.

[3] *J. Chem. Soc.* **49** (1886), 782.

[4] Berechnet.

[5] *J. Chem. Soc.* **63** (1893), 59.

[6] *J. Chem. Soc.* **57** (1890), 63. 331. (Vergl. Richmond, *J. Soc. Chem. Industr.* **9** (1890), 479; Marshall, *J. Soc. Chem. Industr.* **18** (1899), 6, abgeleitete Tafeln für die Technik.)

[7] Ein' hinter der Dichte bedeutet, dafs die 6. Dec. eine 5 ist.

Vergleich der Ausdehnungsbestimmungen (in 0.00001 der Dichte); Auszug.

Wahre %	(18° — 8°)		(28° — 18°)		(38° — 28°)	
	Pick.	Δs	Pick.	Δs	Pick.	Δs
99.6	1033	−5′	998	−10′	991′	+12′
99.2	1031	−3	995	−11	994	+15′
98.6	1027	−1′	995	−8′	980	+2
98.2	1026	+1	1001	−1	969	−9
98.0	1026	+3	998	−3	964	−14
96.8	1023	+4′	996	−4	968	−16
92.8	1052	+4′	1020	−14′	1002	−18′
90.8	1069	−2	1050	−5	1024	−20′
88.8	1097	+8′	1072	−1′	1043	−14
86.8	1110	+10′	1094	+10′	1057	−11
84.8	1101	−5	1093	+6	1056	−10
82.8	1092′	+0′	1075	+8′	1030	−21′
80.8	1053	−2′	1041	+6	1007	−10
78.8	1019	−0′	999	−1′	979	−10′
76.8	988	−3	968	−7′	954	−8′
74.9	973	+1	948	−5	922	−13
72.9	945′	−8	932	−2	906	−9
70.9	935	−1′	913	−5	888	−10
68.9	917′	−3	899	−2′	874	−10
66.9	903	−2′	883	−5	860	−10
64.9	886	−4′	870	−3	843	−14′
62.9	865	−10′	861	+0′	825′	−18
60.9	843	−18	858	+12	810′	−21
58.9	825	−23!	843	+11	803	−17′
56.9	815	−17′	834	+13!	793	−14
54.9	802	−17′	820	+11	781	−15
52.9	798′	−8	802	+5	772′	−13′
50.9	787	−7′	792	+6	766	−10
48.9	778	−5′	779	+1	757	−11
46.9	770	−4	771	+2′	749	−11
44.9	765′	−2′	762	+0′	742	−11
42.9	756′	−3	757	+3	738	−9′
40.9	751	−0′	749	+0′	735	−7′
38.9	745′	+0′	745	+2′	726	−12
36.9	739	+2	737	+2′	720	−11
34.9	732	+3	727	+1′	714	−8
32.9	723	+5	717	+0′	704	−7
30.9	714	+6′	703	−1	694	−5
28.9	698	+5′	689	0	684	+0′
26.9	681	+7′	672	+2	666	−0′
25	657	+7′	650	0	649	−1
23	630	+7	627	0	632	+3
21	603	+9	602	+1	612	+3
15	494	+6′				
11	409	+6				
7	315	+7				
4.5	247	+5				
2.2	187	+7				

Mittlere Abweichung:
18° − 8°: $+0 \pm 6$
28° — 18°: $+0 \pm 4$
38° — 28°: -9 ± 10

RICHMOND,[1] Faktor = 0.998.

%	91.76	92.03	92.88	93.48	94.92	96.64
$s^{15}/_{15}$	1.8289	1.8303	1.8334	1.8358	1.83995	1.8429
Δp	+0.06	+0.01	+0.07	−0.01	−0.02	−0.15[2]

HALLWACHS,[3] ohne Faktor.

%	4.69	2.380	1.792	1.199	0.063	0.049
$s^{13}/_{4}$	1.0300[4]	1.01576	1.01181	1.00780	0.99989	0.99981
Δp	+0.03	+0.021	+0.015	+0.005	−0.006	−0.008

F. KOHLRAUSCH und HALLWACHS,[5] ohne Faktor.

%	0.050	0.074	0.099	0.147	0.051	0.076	0.62	1.22′	1.83	2.41′
$s^{17.4}/_{17.4}$	1.00040	00059	00077	00112′	00041[6]	00060	00444	00856′	01264	01676
Δp	−0.007	−11	−12	−15	−6	−8	−6	+8	+21	−1

%	0.050	0.099	0.146	0.246	0.480	0.711	0.938	1.41	2.29′	2.405	21.21[8]
$s\ t/t$[7]	1.00040	00077	00112	00181	00346	00504′	00658	00969	01562	01634	15234
Δp	−0.001	−12	−15	−15	−19	−15	−14	−2	+1	0	−110

F. KOHLRAUSCH,[9] ohne Faktor.

%	0.049	0.147	0.245	0.484	4.76	21.31[8]
$s\ t/t$[10]	1.00041′	00118′	00191′	00377	03356	15760
Δp	−0.008	−17	−18	−34	+9	+40

Ausdehnungen in 0.00001

%	t	beob.	ber.	t	beob.	ber.	t	beob.	ber.
0.15	18°	184	190	19°	199	200	—	—	—
0.48	16°	182	180	17°	187	190	18½°	203	205
2.30	16½°	228	225	17°	230	230	18°	240	240

[1] *Chem. News.* **69** (1894), 236.
[2] Ausgangslösung, ohne Faktor $\Delta p = +0.04$ %.
[3] *Wied. Ann.* **53** (1894), 1.
[4] 18°.
[5] *Wied. Ann.* **53** (1894), 14.
[6] $s^{18}/_{18}$ für die folgenden 6 Beobachtungen.
[7] $t = 18.05°$.
[8] Ausgangslösung.
[9] *Wied. Ann.* **56** (1895), 185.
[10] $t = 5.96°$ bezw. 6.02° für die beiden letzten.

Ausdehnungsbestimmungen von MUNCKE[1] (untersucht etwa 92.8 % Säure).

Temp.	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
Spez. Vol.	1.00000	282	567	842	1128	1408	1726	2007	2319	2611	2902	3182	3465
$s^{15}/_{15}$ ber.	1.83354	368	375	400	404	418	363	373	327	318	309	318	319

Ausdehnungsbestimmungen von KOPP[2] (untersucht etwa 80.6 % Säure).

0°: $v = 1.00008$,[2] $s_{15/4} = 1.73897$ — 13.2°, $v = 1.00780$, $s_{15/4} = 1.73897$ — 50.3°, $v = 1.02944$, $s_{15/4} = 1.73871$.

b) Vergleich der Beobachtungen, bei denen jeder Prozentgehalt durch chemische Analyse ermittelt ist.

BINEAU.[3]

p	s %[3]	Δs[4]	Δp[5]	p	s %	Δs	Δp	p	s %	Δs	Δp
3.86	1.028	−2	−2	67.6	1.600	−12	−10	75.5	1.6935	−13	−11
7.1	1.051	−8	−12	68.2	1.608	−1	−1	78.4	1.729	−4	−3
11.7	1.086	−3	−4	70.3	1.632	−8	−7	80.2	1.750	−5	−5
17.5	1.131	−2	−3	71.3	1.643	−16	−14	84.1	1.792	−6	−6
21.4	1.162	−2	−3	71.7	1.648	−13	−11	88.4	1.828	+11	+16
32.2	1.250	−10	−12	72.9	1.663	−7	−6	93.5	1.8495	−11	
42.2	1.336	−15	−17	73.1	1.666	0	0	94.5	1.851	−22	
48.9	1.399	−12	−13	73.3	1.6675	−9	−8	97.0	1.8545	−25	
56.4	1.475	−16	−15	74.2	1.6775	−16	−14	98.5	1.856	−2	
63.4	1.553	−2	−2	74.7	1.685	−2	−2				

KREMERS.[6]

1. Ausdehnungsbestimmungen.

Temp.	v[7]	$s^{15}/_4$[8]	v	$s^{15}/_4$	v	$s^{15}/_4$	v	$s^{15}/_4$	v	$s^{15}/_4$
0°	98908	1.83671	—	—	98881	63171	98908	40184	98998	15229
19.5	100000	67	00000	77589	00000	71	00000	86	00000	226
40	101138	73	01262	78	01162	64	01158	79	01117	206
60	102246	63	02464	88	02281	47	02279	80	02253	184
19.5	beob. = 1.8352		1.7740		1.6303		1.4007		1.1515	

[1] *Mém. Savants étrangers Petersb. Acad.* **1** (1828), 249.
[2] *Lieb. Ann.* **93** (1855), 159.
[3] *Ann. Chim. Phys.* [3] **24** (1848), 337; **26** (1849), 123.
[4] In 0 0001 der Dichte.
[5] In 0.01 %.
[6] *Pogg. Ann.* **114** (1861), 59; **120** (1863), 493; vergl. MENDELEJEFF, „Lösungen", S. 117—123.
[7] Spez. Volumen verbessert um −3 (für 0°) +3 (40°) +7 (60°) in 0.00001 wegen der von den THIESEN-SCHEELschen abweichenden Wasserdichten.
[8] Berechnet aus der Dichte bei 19.5° (Wasser von 19.5° als Einheit) dem Wert von v und der von uns bestimmten Ausdehnung.

0	98878	1.82969	98809	75235	98888	58384	98903	35452	99203	09524
19.5	100000	59	00000	41	00000	84	00000	54	00000	29
40	101173	63	01240	41	01160	75	01172	41	00982	14
60	102309	76	02439	25	02269	66	02305	45	02055	17
19.5	beob. = 1.8280		1.7506		1.5825		1.3534		1.0950	
0	98854	1.82021	98827	73625	98892	53539	98892	30883	99455	05000
19.5	100000	20	00000	22	00000	41	00000	84	00000	5008
40	101198	32	01222	20	01158	30	01185	79	00835	4984
60	102363	44	02400	19	02266	22	02336	92	01842	5013
19.5	beob. = 1.8185		1.7345		1.5341		1.3077		1.0503	
0	98823	1.80942	98856	70942	98898	49694	98877	25711		
19.5	100000	29	00000	39	00000	95	00000	701		
40	101231	19	01200	28	01155	87	01198	693		
60	102419	18	02355	27	02265	81	02369	700		
19.5	beob. = 1.8075		1.7078		1.4957		1.2559			
0	98798	1.79536	98870	68590	98907	45684	98911	19779		
19.5	100000	16	00000	91	00000	91	00000	80		
40	101247	13	01183	79	01155	81	01179	52		
60	102457	05	02323	63	02264	84	02346	36		
19.5	beob. = 1.7933		1.6844		1.4557		1.1968			

2. Prozentbestimmungen.[1]

% beob.	ber.	Δp	beob.	ber.	Δp	beob.	ber.	Δp	beob.	ber.	Δp
88.29	88.24	+0.05	78.21	78.00	+0.21	59.53	59.49	+0.04	34.30	34.22	+0.08
86.42	86.30	+0.12	76.01	76.01	±0.00	55.89	55.72	+0.17	27.11	27.02	+0.09
84.29	84.11	+0.18	71.48	71.42	+0.06	50.35	50.29	+0.06	21.32	21.28	+0.04
81.92	81.81	+0.11	67.44	67.30	+0.14	45.36	45.33	+0.03	13.87	13.76	+0.11
80.23	80.34	−0.11	63.11	63.00	+0.11	40.33	40.26	+0.07	7.49	7.45	+0.04

Kolb.[2]

%	0.0	13.2	39.6	47.9	56.0	65.2	71.9	72.8	73.1	73.3	73.8	76.8	79.6	83.7	84.4	92.2
$s^{15}/0^{0}$	1.000	095	310	387	474	575	650	662	666′	668′	671	708	742	788	795	846
Δp	±0	+0.4	+0.5	+0.4	−0.1	−0.1	+0.2	+0.1	±0	±0	+0.3	+0.2	+0.15	+0.1	+0.1	+0.1

Grotrian,[3] Faktor[4] = 0.9928.

%	10.00	20.57	30.70	40.07	66.30
$s^{15}/_{4}$	1.0673	1.1453	1.2259	1.3074	1.5670
Δp	+0.04	+0.04	±0.00	−0.32	+0.01

[1] Mittel aus obigen 4 Bestimmungen für $s^{15}/_{4}$ dient zur Berechnung von p.

[2] Dissertation, Lille 1865, S. 82—84; *Bull. Soc. Mulhouse* **42** (1872), 209.

[3] *Pogg. Ann.* **160** (1877), 257. Aus dem Mittel der Dichtebestimmung für verschiedene Temperaturen nach Reduktion auf 15° ist der Prozentgehalt berechnet.

[4] Konstanter Fehler in der Titerstellung?

GROTRIAN.[1]

1. Ausdehnungsbestimmungen. (Auszug).

Temp.	$s\,t/_4$	$s^{15}/_4$	Temp.	$s\,t/_4$	$s^{15}/_4$	Temp.	$s\,t/_4$	$s^{15}/_4$	Temp.	$s\,t/_4$	$s^{15}/_4$
15.00	1.0678	678	15.00	3060	059	15.00	6191	190	15.00	8036	035
19.33	657	674	16.55	3048	059	16.60	6176	190	28.69	7889	036
31.42	601	670	28.30	2959	057	28.44	6068	190	35.60	7817	038
40.13	560	672	38.25	2883	055	37.43	5986	189	39.80	7771	036
15.00	1.1393	392	15.00	4010	009	15.00	7544	543			
18.32	373	391	18.15	3985	009	16.22	531	543			
29.14	305	387	29.25	3896	007	28.31	403	544			
37.58	252	385	37.69	3829	005	38.08	298	540			
15.00	1.2218	217	15.00	5001	000	15.00	7840	839			
17.29	202	217	16.37	4990	001	16.82	820	839			
28.27	124	216	28.18	4891	001	29.56	680	838			
36.90	062	214	38.50	4805	000	37.78	594	839			

2. Prozentbestimmungen.

beob. %	10.00	19.48	29.88	39.89	50.21	59.72	70.25	81.92	84.77	87.57
ber. %	9.87	19.55	29.95	39.92	50.18	59.78	70.33	81.98	84.97	87.41
Δp	+0.13	−0.07	−0.07	−0.03	+0.03	−0.06	−0.08	−0.06	−0.20	+0.16

OSTWALD.[2]

$s^{20}/_{20}$	1.03267	3260	6631	3272	2184	1641	0835	0427
%	4.891	4.891	9.782	4.891	3.261	2.456	1.228	0.614
Δp	−0.017	−28	−23	−10	−15	−29	−8	+9

$v_0 = 100000 (s^3 = 1.03413)$, $v_{20} = 100448 (3410)$, $v_{40} = 101203$ (3403), $v_{60} = 102197 (3408)$.

LUNGE und NAEF.[4]

%	90.20	91.48	92.83	94.84	95.97	97.70	99.47	100.01	(98.39)	(98.66)
$s^{15}/_4$	1.8195	8271	8384	8387	8406	8413	8395	8384	8406	8409
Δs	−0.0014	±0	+8	+1	±0	−2	+15	—	−1	+7
Δp	+0.25	−0.01	−0.25	−0.11	−0.06	−0.10	+0.54	—	—	—

[1] *Wied. Ann.* 8 (1879), 530.

[2] *Journ. prakt. Chem.* 16 (1877), 410; *Wied. Ann.* 2 (1877), 429; *Journ. prakt. Chem.* 18 (1878), 335; 22 (1880), 305.

[3] *s* für 15°, bezogen auf Wasser von 20°.

[4] *Chem. Industrie* 6 (1883), 128. Die aus den Tabellen (Taschenbuch S. 156, 1900) folgende Ausdehnung (auf 0.001 der Dichte gegeben) stimmt bis zur Dichte 1.1 gut überein (bis auf ±0.002). Wesentlich abweichend ist der Anschluß an die Wasserausdehnung.

Lunge und Isler. [1]

%-Gehalt nach Lunge-Isler p	$s^{15}/_4$ beob. $= s_1$ (Hg-Therm.)	% Gehalt nach Tafel 1 p_1	Differenz $p-p_1$ %	Dichte $s^{14.9}/_4$ nach Lunge (Argument p) $= s_2$ Korr.	Dichte	Verbesserung durch Ausgleichung [2] s_1-s_2	%-Gehalt nach Lunge (Argument s_1) p_2	Verbesserung durch Ausgleichung $p-p_2$ %	Abweichung zwischen Tafel 1 und den Tabellen p_2-p_1 %
0.09	0.9998	0.10	−0.01	0	1.0000	−0.0002	0.06	+0.03	−0.04
0.22	1.0008	0.24	−0.02	0	1.0009	− 1	0.21	+ 1	− 3
0.91	1.0055	0.91	±0.00	0	1.0056	− 1	0.89	+ 2	− 2
1.85	1.0120	1.86	−0.01	0	1.0119	+ 1	1.86	− 1	± 0
3.31	1.0218	3.31	±0.00	0	1.0219	− 1	3.29	+ 2	− 2
6.18	1.0414	6.20	−0.02	0	1.0416	− 2	6.16	+ 2	− 4
11.76	1.0811	11.81	−0.05	0	1.0811	± 0	11.75	+ 1	− 6
15.60	1.1091	15.62	−0.02	1	1.1093	− 2	15.59	+ 1	− 3
20.08	1.1432	20.11	−0.03	1	1.1437	− 5	20.03	+ 5	− 8
23.61	1.1711	23.68	−0.07	1	1.1712	− 1	23.61	± 0	− 7
27.42	1.1996	27.25	+0.17	1	1.2009	− 13!	27.28	+ 14!	+ 3
31.15	1.2302	31.00	+0.15	1	1.2305	− 3	31.13	+ 2	+ 13
35.15	1.2658	35.27	−0.12	1	1.2652	+ 6	35.23	− 8	− 4
38.57	1.2946	38.63	−0.06	1	1.2918	− 2	38.63	− 6	± 0
42.67	1.3302	42.67	±0.00	1	1.3302	± 0	42.68	− 1	+ 1
46.94	1.3700	46.99	−0.05	1	1.3701	− 1	46.94	± 0	− 5
51.38	1.4118	51.30	+0.08	1	1.4124	− 6	51.33	+ 5	+ 3
55.15	1.4513	55.18	−0.03	1	1.4514	− 1	55.15	± 0	− 3
59.03	1.4933	59.15	−0.12	1	1.4931	+ 2	59.06	− 3	− 9
63.14	1.5364	63.09	+0.05	1	1.5367	− 3	63.12	+ 2	+ 3
66.65	1.5791	66.88	−0.23	1	1.5794	− 3	66.64	+ 1	− 24! [3]
69.70	1.6128	69.80	−0.10	1	1.6130	− 2	69.69	+ 1	− 11!
73.60	1.6596	73.78	−0.18	1	1.6596	± 0	73.61	− 1	− 17!
83.38	1.7705	83.56	−0.18	1	1.7706	− 1	83.38	± 0	− 18!
88.30	1.8116	88.60	−0.30!	1	1.8101	+ 15!	88.54	− 24!	− 6
90.85	1.8243	90.89	−0.04	1	1.8244	− 1	90.86	− 1	− 3
95.88	1.8406	96.00	−0.12	1	1.8405	+ 1	(96.16)	(+ 28)	(+ 16)
			±0.08			±0.0003		±0.05	±0.07

Schultze. [4]

Ausdehnung der Normalschwefelsäure (4.75 %). Auszug. v_0 = 100000.

Temp.	2°	4°	6°	8°	10°	15°	20°	25°	30°
v_t	100026	56′	90′	129′	172	294′	438′	599	782
$s^{15}/_4$ (ber.)	1.03142′	47	50	49	46′	43	40	44	38

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 3 (1890), 129. 569.

[2] Die Beobachtungen (Spalte 1 und 2) sind durch Kurven ausgeglichen, welche als Grundlagen für die Tabellen (Taschenbuch für Sodafabrikation, Aufl. 2, S. 124; Aufl. 3, S. 152; Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. 1, 101—113) dienen.

[3] Unsere Zahlen stimmen gerade an dem Intervalle 65—85 % mit denen der übrigen Beobachter überein.

[4] *Zeitschr. analyt. Chem.* 21 (1882), 167.

FORCH,[1] Ausdehnung einer 4.83 % Säure.

Temp.	0.02°	4.93°	10.04°	14.86°	19.97°	25.06°	30.10°	35.13°	40.12°
v_t	100000	73′	174′	293′	440′	607	789′	987′	1200′
$s^{15}/_4$	1.03152	161	159	155	152	155	153	151	153

LOOMIS,[2] findet für eine 4.76 % Säure $s_{15/4}$ = 1.031 45 statt 1.03153.

FORCHHEIMER.[3]

p	9.25	25.00	36.68	49.10	59.26	70.07
$s^{20}/_{20}$	1.0612	1.1791	1.2756	1.3872	1.4901	1.6129
Δp	+0.09	+0.03	−0.04	+0.03	+0.13	−0.02

SCHERTEL.[4]

p	98.50	96.66	99.23	99.35	100.00	100.28	100.57	101.13
$s^0/_0$	1.8570	8575	8558	8550	8540	8548	8577	8640
Δs	−0.0005	+4	±0	−4				

KNIETSCH.[5]

p	95.98	96.68	96.99	97.66	98.65	99.40	99.76	100.00	102.24
$s^{15}/_{15}$	1.8418	8429	8431	8434	8403	8388	8418	850	888
Δs	−0.0003	±0	+1	+4	−15	−9			

Bezüglich der Vergleichung mit den Resultaten von VAN DER WILLIGEN,[6] sowie mit den Beobachtungen an technischen Säuren[7] wird auf die Originalabhandlung verwiesen.

Nach Abschlufs der Originalarbeit hinzugenommene Vergleichungen:

---

[1] *Wied. Ann.* **55** (1895), 100.

[2] *Wied. Ann.* **60** (1897), 548.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 27.

[4] *Journ. prakt. Chem.* [2] **26** (1882), 296.

[5] *Ber. Chem. Ges.* **34** (1901), 4102.

[6] *Archives Musée Teyler* **1** (1867), 74, Tafel C.

[7] CL. WINKLER: *Chem. Industrie* **3** (1880), 194, Mafsanalyse 1883, S. 93. R. KIRWAN: *Phil. Trans. London* 1781—83; *Phil. Trans. Ireland* **4**, 1793 (*Crell. J* **1**, 56. 113); *Gilb. Ann.* **11** (1802), 266 usw. DALTON: New System of Philosophie II, 404, Manchester 1810. PARKES: *Phil. Mag.* **40** (1812), 161 (Weimar 1821); *Chemical Essays* S. 157. URE: *Quaterly J. Science* **4** (1818), 114. 293. VAUQUELIN: *Ann. Chim Phys.* [1] **76** (1810), 260. D'ARCET: *Ann. Chim. Phys.* [2] **1** (1816), 198. MEISSNER: Die Aräometrie, Teil 1, S. 67: Teil 2, S. 19, Tafel 13 und 14, Wien 1816. HAGER, Manuale Pharmazeuticum, Bd. II (1876), 143.



Graham,[1] Ausgangssäure: reinste konzentrierte. Faktor 0.973.

Zu 100 Teilen Säure zugesetztes Wasser	p	$0.973\,p = p_1$	$s^{15}/_{15}$	p_1 ber.	Δp
0	100	97.30	1.8456	—	—
2.5	97.57	94.94	1.8398	94.73	+0.21
5	95 24	92.67	1.8346	92.97	−0 30
10	90.91	88.46	1.8120	88.42	+0.04
12.5	88.89	86.49	1.7976	86.42	+0.07
15	86.96	84.61	1.7800	84.38	+0.23
18.36	84.49	82.21	1.7590	82.29	−0.08
20	83.34	81.09	1.7473	81.20	−0.11
30	76.93	74.85	1.6700	74.54	+0.31
36.73	73.14	71.16	1.6335	71.45	−0.29
40	71.43	69.50	1.6146	69.84	−0.34
50	66 67	64.87	1.5600	65.07	−0.20
60	62.50	60.81	1.5118	60.74	+0.07

Barnes und Scott,[2] (es ist ein Faktor notwendig = 1.034).

p beob.	4.83	9.80	14.72	23.77	31.94	40.72	61.35	73.08	84.59	94.10
$s^{19.4}/_4$	1.0320	670	1023	1747	2430	3220	5341	6743	7998	8380
$s^{15}/_4$	1.0333	687′	1045	1775	2461	3253	5384	6790′	8053	(8431′)
p reduz.	4.99	10.13	15.22	24.58	33.03	42.10	63.44	75.57	87.47	97.30
p ber.	5.02	10.09	15.00	24.49	32.92	42.12	63.27	75.43	87.66	(97.25?)
Δp	−0.03	+0.04	+0.22	+0.09	+0.11	−0.02	+0.17	+0.14	−0.19	+0.05

Wagner,[3] ($^1/_8$, $^1/_4$, $^1/_2$, $^1/_1$ normal bei 25°, bestimmt $s_{25/25}$).

p beob.	0.61	1.22	2.41′	4.76
$s^{25}/_{25}$	1.0035	1.0074	1.0154	1.0303
$s^{15}/_{15}$	1.0036	1.0077	1.0160	1.0313
p ber.	0.64	1.23	2.45	4.73
Δp	−0.03	−0.01	−0.03′	+0.03

Ruppin[4] fand das spezifische Volumen einer Lösung von $^1/_2$ g-äquivalent Säure (24.52 g) in 1000 g (1001.2 Masse) Lösung (2.45 %) $v_{25/25} = 0.98416$ $s_{25/25} = 1.01612$ $s_{15/15} = 1.01675$ (2.433 %).

Leblanc und Rohland,[5] (Faktor 1.017 notwendig).

p beob.	79.68	60.98	35.77	10.10	4.78
p reduz.	81.04	62.02	36.38	10.27	4.86
$s^{20}/_4$ (?)	1.7383	1.5181	1.2719	1.0685	1.0317
$s^{15}/_4$	1.7436	1.5224	1.2756	1.0704	1.0332
p ber.	81.01	61.83	36.42	10.34	5.01
Δp	+0.03	+0.19	−0.04	−0.07	−0.15

[1] *Phil Transact.* [I] **151** (1861), 373; *Lieb. Ann.* **123** (1862), 105.
[2] *Journ. Phys. Chem.* **2** (1898), 544.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 31.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **14** (1894), 467.
[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **19** (1896), 268.

Teil IVa. **Die Genauigkeit und die Rechnungsgrundlagen der elf Tafeln der Originalarbeit.**

Überblickt man die grofse Zahl von Arbeiten über die Dichte der Schwefelsäure, so zeigt es sich, dafs gerade die umfangreichen und genauen Arbeiten von Kremers, Pickering, Grotrian und von F. und W. Kohlrausch am besten sowohl bezüglich der Ausdehnung für den ganzen Bereich von 0° bis 60°, als auch bezüglich der Fundamentaltafel mit unseren Resultaten übereinstimmen. Besonders ergeben die auf 15° reduzierten Dichtenbestimmuugen von Kremers im Intervalle von 0° bis 40° nur Abweichungen bis zu 0.00025 der Dichte. Die Ausdehnungstafel dürfte daher auf ±0.0001 richtig ausgeglichen sein. Andererseits lassen sich die Werte der Dichte bei 18°, welche Pickering ermittelt hat, (nach Reduktion auf 15°) mit unseren Werten zu einer vorzüglichen Deckung bringen, {systematische Abweichungen bleiben unter 0.02 %; die zufälligen Fehler überschreiten selbst in der Nähe des Dichtenmaximums 0.05 % nur um ein geringes}. Im allgemeinen sind daher die übrigbleibenden absoluten Fehler der Tafeln 1 und 2[1] (Fundamentaltafel) auf 0.05 %, die Unsicherheiten der Ausdehnungsbestimmungen (Tafel 8) zwischen 0° und 60° auf 0.0002 der Dichte zu schätzen. Die von uns angegebenen Werte stellen, da die Abweichungen der übrigen Beobachtungen regellos um unsere Zahlen verteilt liegen, Mittelwerte dar, welche dem tatsächlichen Verhalten der Schwefelsäure am besten Rechnung tragen.

Von den Tafeln, aus denen hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden kann, liefert Tafel 1 zu dem Argumente Prozentgehalt, fortschreitend nach Zehntel-Prozent, die Dichte bei 15° bezogen auf Wasser von 4°, Tafel 2 bezogen auf Wasser von 15° in 0.00001 der Dichte.[2] Tafel 3 vermittelt den Übergang von wahren Dichten auf Baumégrade der rationellen Skale, berechnet nach der Gleichung:

$$s_{15/4} = \frac{144.174}{144.30 - B}.$$

Tafel 4 gibt rationelle Grade Baumé zu dem Argument: Prozentgehalt. Tafel 5 enthält die Kontraktion der Schwefelsäure-

[1] Zitiert nach der Bezeichnung in der Originalabhandlung.

[2] Die fünfte Stelle der Dichte ist als Rechenzahl anzusehen.

Wassermischungen für jedes Prozent bei einer Gesamtmenge von 1 kg und 1 l Mischung, berechnet nach den Formeln:

$$C_{kg} = 1.00087 - 0.45612 \frac{p}{100} - \frac{1}{s_l}; \quad C_l = C_{kg} \cdot s_l.$$

Tafel 6 vermittelt den Übergang von Gewichtsprozenten auf molekulare Konzentration (Anzahl g-Mole im Liter Lösung bei 15°): $m = p \cdot s_{15/4}/4.904$. Ferner ist bei jedem Prozent angegeben, wie viel Mole Wasser mit einem Mol Monohydrat vereinigt sind $\left[n = 5.4428 \left(\frac{100}{p} - 1\right)\right]$. Tafel 7 gibt für aräometrische Gehaltsermittelungen zu den Argumenten Dichte (s), Prozentgehalt (p) und Baumégrad (B) unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Aräometers die für ein Grad der Temperaturänderung gültigen Änderungen der Ablesung in der Nähe von 15°. Diese Änderungen (Differentiale) sind streng berechenbar aus der Differenz von zwei benachbarten Intervallen:

$$\frac{ds}{dt} = \varepsilon_1 - 0.000025; \quad dp/dt = ds/dt : ds/dp; \quad dB/dt = dB/ds \cdot ds/dt.$$

Tafel 8 gibt für jedes Prozent die auf Wasser von 15° bezogenen Dichten bei allen Temperaturen von 0° bis 60° (von Grad zu Grad). Für aräometrische Bestimmungen ist von der wahren Ausdehnung die Ausdehnung des Glases abzuziehen. Die Tafel gibt auch für 84 % und 100 % die Dichten bei 0°, da diese Lösungen leicht unterkühlt werden können. Tafel 9 gibt an, wie viel (v) ccm von konzentrierter Säure ($s_{15/4} = 1.84$, $p = 95.64$ %) zu 1000 ccm Wasser hinzuzufügen sind, um eine Säure von gegebenem spezifischem Gewicht s' bezw. Prozentgehalt p' zu erhalten und wie grofs (V ccm) der Raumgehalt der Mischung wird. Es ist:

$$v = \frac{p' \cdot 1000}{(p - p') s_{15|15}}; \quad V = \frac{1000 + v \cdot s_{15|15}}{s'_{15|15}} = \frac{1000}{s'_{15|15}} \cdot \frac{p}{p - p'}.$$

In Tafel 10 ist in diesen Formeln $s_{15|15} = 1.84040$ und $p = 95$ gesetzt. Tafel 11 liefert das Quantum Wasser (v) in ccm, welches zu 1000 ccm Säure von verschiedener Konzentration p bezw. $s_{15|15}$ hinzuzusetzen ist, wenn diese Säure nur in geringem Mafse (noch um p' %) verdünnt werden soll.

Sämtliche Tafelangaben beziehen sich auf chemisch-reine Säure. Den Temperaturen ist die Skale des internationalen hundertteiligen Wasserstoffthermometers zugrunde gelegt.

Teil V. Untersuchung von Handelsschwefelsäure auf spezifisches Gewicht, Prozentgehalt und Verunreinigung.

(Nach den Beobachtungen von Dr. E. Fischer.)

Um eine Übersicht zu erlangen, bis zu welchem Grade die in Deutschland fabrizierten Handelssäuren hinsichtlich der Dichte und des Prozentgehaltes von der reinen Säure abweichen, wurden 61 Proben, die uns bereitwilligst von den verschiedensten chemischen Fabriken zur Verfügung gestellt waren, untersucht auf ihre Dichte (hydrostatisch; F. III als Schwimmkörper, ohne Vaselinbedeckung), auf ihren Gehalt an freier Säure (Titrierung mit n/2 Lauge,[1] (Methylorange als Indikator),[2] auf die Menge und die Zusammensetzung[3] der nicht flüchtigen Verunreinigungen (Glührückstand) sowie der suspendierten[4] und wieder ausgeschiedenen gelösten Stoffe.[3]

Die gröfsten Differenzen zwischen dem durch Titration gefundenen Säuregehalt und dem aus der Dichte (auf 15° reduziert) berechneten Gehalte zeigen die Gloversäuren, welche allerdings kaum als Handelssäuren in Betracht kommen:

Säure Nr.	6	9	17	26	29	34	49
p ber.	74.73	76.45	78 30	78.17	78.71	74 66	77.28
p gef.	74.23	75.13	77.53	76.43	77.02	72.79	76.59
Δp	0.50	1.32	0.77	1.74	1.69	1.87	0.69

Die Säure 34 hatte einen Glührückstand von 1.1 %, nach 3 monatigem Stehen nur noch von 0.75 %, es hatte sich viel $Al_2(SO_4)_3$

[1] Arsenige Säure und etwa vorhandene Stickstoffsäure werden als Schwefelsäure durch dies Verfahren, welches der Praxis entspricht, in Rechnung gesetzt. Abwägung der zu analysierenden Menge in 30 ccm fassenden Kölbchen, in welche Kugelpipetten eingesetzt wurden.

[2] Vergleichsflüssigkeit: 2 % neutrale Natriumsulfatlösung. Salpetrige Säure stört nicht.

[3] Qualitative, zum Teil quantitative Feststellung, besonders des Arsengehaltes.

[4] Ein Einflufs der Suspensionen auf Dichte war nicht nachweisbar.

ausgeschieden. Die Kammersäuren und die aus ihnen dargestellten 60- und 66-grädigen Säuren gaben im Mittel eine Abweichung von 0.30 % (40 Säuren), Maximum 0.76 %.

Eine gute Übereinstimmung zeigen die Säuren, welche nach dem Kontaktverfahren hergestellt sind, eine noch bessere die aus Schwefelwasserstoff erzeugten:

Säure Nr.	14	15	16	19	43	20	21	22	23	24	25
p ber.	99.55	96.00	95.94	23.74	92.80	90.99	77.78	61.99	27.26	24.66	20.25
p gef.	99.57	95.77	95.73	23.63	92.77	90.86	77.60	61.96	27.28	24.63	20.21
Δp	0.02	0.23	0.21	0.11	0.03	0.13	0.18	0.03	0.02	0.03	0.04

Einen verhältnismäſsig groſsen Einfluſs auf die Dichte üben schon ganz geringe Mengen von Verunreinigungen bei den höchst konzentrierten Säuren aus.[1] Wegen der Nähe des Dichtenmaximums kommen diese Säuren für eine aräometrische Dichtenermittelung nicht in Betracht.

[1] Vergl. Marshall, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 21 (1902), 1508. Weiteres Material zur Beurteilung des Einflusses von Verunreinigungen auf die Dichte enthalten die oben erwähnten Arbeiten von Kolb, Lunge und Naef, Bineau, Schertel, Winkler, Knietsch; ferner die älteren Untersuchungen von Dalton, Ure, Parkes, Meissner, d'Arcet. Von noch nicht angeführten Arbeiten sind zu berücksichtigen Kissling, *Chem. Industrie* **9** (1886), 137; Dunn, *Chem. News* **43** (1881), 121; **45** (1882), 270.

Anhang.

Auszug aus der Tafel zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent H_2SO_4	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	Aequival.-gehalt bei 15° im Lit.	Prozent H_2SO_4
	Dichten für die nebenstehenden Prozente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei +15° C.										
0	1.00074	1.00060	1.00000	0.99910	0.99794	0.99654	0.99311	0.98895	0.98418	0.000	0
1	1.00833	1.00773	1.00698	1.00594	1.00465	1.00312	0.99950	0.99522	0.99034	0.205	1
2	1.01563	1.01466	1.01381	1.01266	1.01126	1.00963	1.00585	1.00143	0.99644	0.413	2
3	1.02281	1.02153	1.02055	1.01928	1.01777	1.01607	1.01216	1.00761	1.00252	0.624	3
4	1.03001	1.02841	1.02728	1.02590	1.02428	1.02251	1.01848	1.01383	1.00865	0.837	4
5	1.03728	1.03533	1.03406	1.03258	1.03086	1.02902	1.02487	1.02013	1.01484	1.053	5
6	1.04461	1.04232	1.04092	1.03934	1.03756	1.03565	1.03138	1.02653	1.02114	1.272	6
7	1.05199	1.04939	1.04786	1.04618	1.04434	1.04235	1.03796	1.03302	1.02752	1.494	7
8	1.05942	1.05652	1.05486	1.05308	1.05116	1.04910	1.04458	1.03952	1.03393	1.719	8
9	1.06689	1.06370	1.06192	1.06002	1.05799	1.05585	1.05119	1.04605	1.04041	1.947	9
10	1.07439	1.07093	1.06903	1.06702	1.06490	1.06267	1.05787	1.05264	1.04696	2.178	10
11	1.08194	1.07821	1.07619	1.07408	1.07186	1.06955	1.06462	1.05930	1.05357	2 412	11
12	1.08954	1.08555	1.08342	1.08120	1.07890	1.07650	1.07145	1.06604	1.06027	2.649	12
13	1.09718	1.09294	1.09071	1.08839	1.08600	1.08352	1.07834	1.07284	1.06703	2.889	13
14	1.10488	1.10040	1.09805	1.09564	1.09316	1.09061	1.08530	1.07971	1.07385	3.132	14
15	1.11261	1.10790	1.10546	1.10295	1.10039	1.09776	1.09233	1.08666	1.08075	3.378	15
16	1·12040	1.11547	1.11292	1.11033	1.10768	1.10498	1.09944	1.09368	1.08772	3.628	16
17	1.12823	1.12309	1.12045	1.11777	1.11505	1.11228	1.10661	1.10077	1.09476	3.881	17
18	1.13610	1.13076	1.12803	1.12526	1.12246	1.11963	1.11385	1.10792	1.10186	4.137	18
19	1.14402	1.13848	1.13566	1.13282	1.12995	1.12704	1.12115	1.11514	1.10902	4.396	19
20	1.15199	1.14625	1.14335	1.14043	1.13748	1.13451	1.12851	1.12242	1.11625	4.659	20
21	1.15998	1.15407	1.15109	1.14809	1.14508	1.14205	1.13594	1.12977	1.12353	4.925	21
22	1.16803	1.16194	1.15888	1.15581	1.15273	1.14964	1.14343	1.13718	1.13089	5.194	22
23	1.17611	1.16986	1.16673	1.16359	1.16045	1.15731	1.15100	1.14467	1.13832	5.467	23
24	1.18424	1.17784	1.17464	1.17143	1.16823	1.16503	1.15862	1.15221	1.14579	5.744	24
25	1.19240	1.18586	1.18260	1.17933	1.17607	1.17282	1.16631	1.15982	1.15335	6.024	25
26	1.20061	1.19393	1.19060	1.18728	1.18396	1.18066	1.17406	1.16749	1.16096	6.307	26
27	1.20885	1.20204	1.19865	1.19527	1.19190	1.18854	1.18186	1.17522	1.16862	6.594	27
28	1.21710	1.21019	1.20675	1.20332	1.19990	1.19650	1.18973	1.18302	1.17635	6.884	28
29	1.22539	1.21838	1.21489	1.21142	1.20796	1.20452	1.19767	1.19087	1.18414	7.178	29
30	1.23370	1.22661	1.22308	1.21957	1.21607	1.21259	1.20566	1.19879	1.19198	7.476	30
31	1.24204	1.23487	1.23131	1.22776	1.22423	1.22071	1.21371	1.20677	1.19989	7.777	31
32	1.25038	1.24316	1.23957	1.23600	1.23244	1.22887	1.22179	1.21476	1.20779	8.082	32
33	1.25878	1.25151	1.24789	1 24429	1.24069	1.23712	1.22999	1.22292	1.21589	8.390	33
34	1.26723	1.25990	1.25626	1.25263	1.24901	1.24540	1.23822	1.23109	1.22400	8.702	34
35	1.27571	1.26834	1.26468	1.26102	1.25738	1.25375	1.24652	1.23933	1.23219	9.018	35
36	1.28424	1.27683	1.27314	1.26947	1.26580	1.26214	1.25487	1.24763	1.24045	9.338	36
37	1.29283	1.28538	1.28167	1.27797	1.27429	1.27061	1.26329	1.25601	1.24878	9.662	37
38	1.30149	1.29400	1.29027	1.28655	1.28284	1.27915	1.27179	1.26448	1.25721	9.989	38
39	1.31022	1.30268	1.29894	1.29520	1.29148	1.28776	1.28038	1.27304	1.26575	10.322	39
40	1.31901	1.31144	1.30767	1.30392	1.30018	1.29646	1.28905	1.28169	1.27440	10.657	40
41	1.32788	1.32027	1.31648	1.31271	1.30896	1.30522	1.29779	1.29042	1.28311	10.997	41
42	1.33683	1.32917	1.32537	1.32158	1.31782	1.31407	1.30662	1.29924	1.29193	11.341	42
43	1.34587	1.33817	1.33435	1.33054	1.32676	1.32300	1.31553	1.30813	1.30081	11.690	43
44	1.35501	1.34727	1.34342	1.33960	1.33580	1.33202	1.32452	1.31710	1.30976	12.043	44

Auszug aus der Tafel zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent H_2SO_4	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	Aequival.-gehalt bei 15° im Lit.	Prozent H_2SO_4
	Dichten für die nebenstehenden Prozente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei +15° C.										
45	1.36425	1.35647	1.35261	1.34877	1.34496	1.34116	1.33363	1.32618	1.31881	12.401	45
46	1.37361	1.36579	1.36191	1.35805	1.35422	1.35040	1.34284	1.33536	1.32797	12.764	46
47	1.38308	1.37522	1.37132	1.36744	1.36359	1.35975	1.35215	1.34464	1.33721	13.131	47
48	1.39267	1.38476	1.38084	1.37694	1.37306	1 36921	1.36157	1.35401	1.34655	13.504	48
49	1.40238	1.39441	1.39047	1.38654	1.38264	1.37877	1.37108	1.36349	1.35600	13.881	49
50	1.41219	1.40418	1.40021	1.39627	1.39235	1.38845	1.38073	1.37310	1.36556	14.264	50
51	1.42214	1.41407	1.41007	1.40610	1.40215	1.39823	1.39047	1.38280	1.37524	14.652	51
52	1.43220	1.42408	1.42005	1.41605	1.41208	1.40814	1.40033	1.39262	1.38502	15.045	52
53	1.44239	1.43420	1.43014	1.42611	1.42211	1.41814	1.41028	1.40254	1.39490	15.443	53
54	1.45269	1.44443	1.44034	1.43628	1.43225	1.42825	1.42034	1.41255	1.40488	15.846	54
55	1.46311	1.45477	1.45065	1.44656	1.44250	1.43847	1.43051	1.42268	1.41497	16.255	55
56	1.47364	1.46523	1.46107	1.45695	1.45285	1.44880	1.44078	1.43290	1.42515	16.670	56
57	1.48427	1.47578	1.47159	1.46743	1.46331	1.45922	1.45115	1.44322	1.43542	17.090	57
58	1.49499	1.48643	1.48221	1.47802	1.47387	1.46975	1.46162	1.45364	1.44579	17.515	58
59	1.50583	1.49719	1.49292	1.48870	1.48452	1.48037	1.47218	1.46415	1.45626	17.946	59
60	1.51676	1.50804	1.50374	1.49949	1.49527	1 49109	1.48285	1.47476	1.46683	18.382	60
61	1.52778	1.51899	1.51465	1.51036	1.50611	1.50190	1.49360	1.48546	1.47748	18.824	61
62	1.53889	1.53002	1.52564	1.52132	1.51703	1.51278	1.50442	1.49622	1.48819	19.272	62
63	1.55008	1.54113	1.53672	1.53236	1.52804	1.52376	1.51533	1.50708	1.49900	19.725	63
64	1.56135	1.55233	1.54788	1.54348	1.53913	1.53481	1.52632	1.51801	1.50988	20.183	64
65	1.57270	1.56360	1.55912	1.55469	1.55030	1.54595	1.53740	1.52903	1.52084	20.647	65
66	1.58414	1.57496	1.57044	1.56597	1.56154	1.55716	1.54854	1.54011	1.53187	21.117	66
67	1.59565	1.58640	1.58184	1.57733	1.57287	1.56846	1.55978	1.55128	1.54298	21.593	67
68	1.60724	1.59792	1.59332	1.58878	1.58427	1.57981	1.57104	1.56246	1.55408	22.075	68
69	1.61892	1.60951	1.60488	1.60030	1.59577	1.59129	1.58247	1.57384	1.56541	22.562	69
70	1.63068	1.62118	1.61651	1.61189	1.60732	1.60280	1.59391	1.58521	1.57672	23.054	70
71	1.64251	1.63293	1.62821	1.62355	1.61894	1.61437	1.60540	1.59663	1.58806	23.553	71
72	1.65439	1.64473	1.63997	1.63527	1.63062	1.62601	1.61696	1.60811	1.59946	24.057	72
73	1.66633	1.65658	1.65178	1.64704	1.64234	1.63769	1.62855	1.61961	1.61087	24.567	73
74	1.67831	1.66847	1.66362	1.65883	1.65408	1.64939	1.64015	1.63111	1.62227	25.082	74
75	1.69030	1.68037	1.67547	1.67063	1.66584	1.66109	1.65175	1.64260	1.63366	25.602	75
76	1.70228	1.69225	1.68731	1.68242	1.67757	1.67278	1.66332	1.65405	1.64498	26.126	76
77	1.71424	1.70411	1.69911	1.69416	1.68926	1.68439	1.67481	1.66540	1.65617	26.655	77
78	1.72615	1.71589	1.71083	1.70582	1.70085	1.69591	1.68616	1.67658	1.66717	27.188	78
79	1.73798	1.72758	1.72243	1.71735	1.71231	1.70731	1.69741	1.68767	1.67809	27.724	79
80	1.74970	1.73909	1.73386	1.72868	1.72356	1.71847	1.70842	1.69854	1.68881	28.261	80
81	1.76120	1.75038	1.74504	1.73979	1.73458	1.72942	1.71921	1.70916	1.69930	28.799	81
82	1.77244	1.76140	1.75595	1.75057	1.74524	1.73998	1.72962	1.71945	1.70950	29.336	82
83	1.78312	1.77193	1.76642	1.76097	1.75557	1.75022	1.73972	1.72943	1.71937	29.871	83
84	1.79316	1.78191	1.77636	1.77087	1.76543	1.76006	1.74943	1.73902	1.72883	30.401	84
85	1.80250	1.79123	1.78567	1.78016	1.77470	1.76929	1.75863	1.74816	1.73789	30.924	85
86	1.81108	1.79982	1.79428	1.78878	1.78331	1.77789	1.76721	1.75674	1.74642	31.438	86
87	1.81887	1.80767	1.80214	1.79666	1.79123	1.78584	1.77519	1.76473	1.75445	31.943	87
88	1.82589	1.81476	1.80926	1.80381	1.79839	1.79302	1.78242	1.77199	1.76176	32.438	88
89	1.83216	1.82111	1.81564	1.81022	1.80481	1.79950	1.78895	1.77856	1.76834	32.922	89

Auszug aus der Tafel zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent H_2SO_4	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	Aequival.-gehalt bei 15° im Lit.	Prozent H_2SO_4
	Dichten für die nebenstehenden Prozente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei +15° C.										
90	1.83771	1.82677	1.82135	1.81597	1.81063	1.80532	1.79483	1.78448	1.77429	33.397	90
91	1.84263	1.83179	1.82642	1.82109	1.81580	1.81054	1.80013	1.78985	1.77972	33.862	91
92	1.84691	1.83619	1.83088	1.82561	1.82037	1.81516	1.80487	1.79471	1.78470	34.318	92
93	1.85059	1.83997	1.83471	1.82950	1.82432	1.81918	1.80902	1.79900	1.78914	34.764	93
94	1.85368	1.84311	1.83790	1.83275	1.82763	1.82255	1.81253	1.80266	1.79296	35.199	94
95	1.85598	1.84555	1.84040	1.83526	1.83022	1.82520	1.81528	1.80553	1.79595	35.622	95
96	1.85765	1.84729	1.84217	1.83709	1.83207	1.82708	1.81724	1.80758	1.79809	36.030	96
97	1.85854	1.84816	1.84305	1.83798	1.83297	1.82800	1.81822	1.80863	1.79924	36.421	97
98	1.85836	1.84789	1.84275	1.83766	1.83264	1.82767	1.81792	1.80840	1.79912	36.791	98
99	1.85671	1.84612	1.84093	1.83581	1.83076	1.82578	1.81604	1.80658	1.79741	37.132	99
100	(1.85330)	(1.84255)	(1.83729)	(1.83213)	(1.82705)	(1.82205)	(1.81231)	(1.80288)	(1.79381)	37.433	100

Zusatz zu S. 153—155 betreffend die Hydratbildung in Lösung.

1. Auftreten von Ionenhydraten nach VAILLANT: *C. R.* 138 (1904), 1210. (Abweichungen von dem Modulgesetz der Dichte); nach KOHLRAUSCH: *Berl. Akad.* **42** (1901), 10; **43** (1902), 572; *Proc. Roy. Soc.* 71 (1902), 42 (zur Erklärung der Erscheinung, dafs die Fluiditätskurve des Wassers nach demselben Punkt konvergiert, wie die Temperaturkurve der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen.

2. Löslichkeitserniedrigung eines Stoffes in Wasser, sobald ein Zusatz (Säure, Base oder Salz) ein Hydrat bildet und dadurch die Menge des Lösungswassers verringert wird — HANTSCH: *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 705 (NaOH Hydrate); VAUBEL: *Journ. prakt. Chem.* **67** (1903), 473 (NaOH); HARTLEY: *Dubl. Soc.* [2] **7** (1900), 297 (Verteilungsgleichgewicht von Uranylnitrat in Äther-Wasser); ENGEL: *Ann. Chim. Phys.* [6] **13** (1888), 370; **17** (1889), 338; *Bull. Soc. Chim.* [3] **9** (1893), 945 (HCl); ENGEL: *Bull. Chim.* [3] **6** (1891), 239 ($CoCl_2$, starke Änderung der Löslichkeit, sobald freies Wasser vorhanden); MARIE: *Bull. Chim.* [3] **29** (1903), 424; *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1904), 566 (regelmäfsiger Verlauf der Löslichkeit von NaCl in Na_2SO_4 Lösungen, Na_2SO_4 bildet keine Hydrate); HUDSON: *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 113 (Ansteigen der Löslichkeit von Nikotin, sobald Hydratbildung einsetzt, vergl. PRIBRAM unter 12).

3. Gefrierpunktserniedrigung — BRUNI: *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 601 (Gefrierpunktserniedrigung von Acetamid und Urethan durch Metallchloride; $CuCl_2$, $CoCl_2$ u. s. w. bilden Hydrate); KÜSTER: *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 1 (HNO_3-Hydrate infolge Gefrierpunktserniedrigung von Essigsäure und Pikrinsäure; DE BRUYN: *Proc. Acad. Amsterd.* **6** (1903), 91; *Rec. Trav. Chim.* **22** (1903), 407, 421, 426 (Siedepunkt und Hydratbildung von $NiSO_4$ in Alkoholen); KREMANN: *Z. angew. Ch.* **17** (1904), 1512 (Nachweis von Hydraten aus der Abflachung der Gefriermaxima.

4. Anomale Herabsetzung des Dampfdruckes von Ammoniak durch Stoffe, welche Hydrate bilden können — PERMAN: *Proc. Chem. Soc.* **11** (1895), 87 (Na_2SO_4); GAUS: *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 236 (H_2SO_4-Hydrate liefsen sich eventuell durch die Änderung der Dampfspannung oder der Löslichkeit von Salzsäure erkennen). BERTHELOT: *Mécanique Chimique*, Bd. II, S. 164 (die äufserst geringe Dampfspannung über geschmolzenen Hydraten von KOH und $CaCl_2$; Übereinstimmung mit dem RAOULTschen Gesetz bei Annahme von Hydraten auch in Lösung).

5. Nachweis von Hydraten (unentschieden ob Ionenhydrate oder Molekularhydrate) durch Überführung und Diffusion — v. EULER: Stockholm, *Archiv d. Chemie* 1 (1904), 212; MORGAN: *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 365; DE BRUYN: *Proc. Acad. Amsterd.* (1903), 91.

6. Farbenänderung von Cu- und Co-salzen, sobald (durch Einflufs der Temperatur oder des Lösungsmittels) die Menge des bindungsfähigen Wassers vermindert wird. — VAILLANT: *Ann. Chim.* [7] 28 (1903), 213; ENGEL: *Bull. Chim.* [3] **6** (1891), 239; VERNON: *Chem. News* **66** (1892), 104, 114, 141, 157; HARTLEY: *Dubl. Soc.* [2] 7 (1900), 253. — Analogie mit der Farbenänderung der festen Hydrate, POTILITZINE: *Bull. Chim.* [3] **6**. 265; WYROUBOFF: *Bull. Chim.* [3] **9** (1893), 945.

7. Die Kontraktion und der Verlauf der Ausdehnung in Lösungen — BERTHELOT: Mécan. Chim. II, 153, 164 (bestimmte Hydrate in dieser Weise nicht nachweisbar) — dagegen PICKERING: *Ber. Chem. Ges.* **26** (1893), 277 (HCl); *Phil. Mag.* **36** (1893), 111 (HBr); BUSSY: *Ann. Chim.* [4] **3** (1864), 231 (HCN); KOLB: *Ann. Chim.* [4] **10** (1867), 136 (HNO_3); VELEY: *Proc. Roy. Soc.* **69** (1901), 86; *Phil. Mag.* [6] **3** (1902), 118 (HNO_3); KÜSTER: *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 1 (HNO_3); BARNES: *J. Phys. Chem.* 2 (1898), 536 (Mg, Cd, $ZnSO_4$). — Versuchter Nachweis aus der Übereinstimmung des Molekularvolumens (sämtlichen oder) eines Teiles des Wassers in den festen, kristallisierten Hydraten mit dem Mol-Vol des Wassers in Lösung; zu erwähnen: SOUTHWORTH: *Sill. J.* [3] **17** (1879); 399; WANKLYN: *Phil. Mag.* [5] **32** (1891), 473; *Chem. News* **64** (1891), 27, 39, 51, 146; SCHNEIDER: *Sitzber. Wien. Akad.* [IIb] **99** (1890), 187; *Monatshefte Chem.* **11**, 166. Diese Berechnungen und Annahmen stehen auf schwachen Füfsen; siehe FAVRE: *C. R.* 75 (1872), 334; NICOL: *Phil. Mag.* [5] **16** (1883), 121; **18** (1884), 179; *Ber. Chem. Ges.* **17** (1883), 492; *Chem. Soc.* **49** (1886), 690; *Chem. News* **54** (1886), 191 (nur in wenigen Fällen z. B. $MgCl_2$ und $MgSO_4$ kann Wasser — Konstitutionswasser — gebunden sein, vergl. TILDEN: *Repert. Brit. Assoc.* [1886], 444). Am wichtigsten sind die Untersuchungen von CHARPY: *Ann. Chim.* [6] **29** (1893), 5. Es ergibt sich, dafs gebundenes Lösungswasser durch Dichteuntersuchungen selbst bei $CuCl_2$ (Intervall von 0° bis 65°) nicht zu erkennen ist; Hydratbildung widerspricht ferner dem Modulngesetz; das Mol. Vol. hängt nicht von 1, sondern von 2 Variabeln ab.

8. Aus dem Vorhandensein kristallisierter Hydrate ist kein zwingender Grund abzuleiten für die Bildung von Hydraten in Lösung, vergl. MEYERHOFFER; *Ber. Chem. Ges.* **26** (1893), 2475. Feste Hydrate der Säuren und Basen sind analog den Hydraten der Schwefelsäure vielfach isoliert. GAUTIER: *Ann. Chim.* [4] **17** (1869), 124 (HCN); PICKERING: *Ber. Chem. Ges.* **26** (1893), 277 (HCl);

26, 2307 (HJ); **26**, 2766 ($CaCl_2$); *Phil. Mag.* **36** (1893), 111 (HBr); METZNER: *C. R.* **119** (1895), 682 (HF); PIERRE: *C. R.* **82** (1876), 45 (HCl); ROOZEBOOM: *Rec. Trav. Chim.* **3** (1884), 84 (HCl, HBr); *Rec. Trav. Chim.* **8** (1889), 1 ($CaCl_2$) KÜSTER: *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 1 (HNO_3).

9. Konstant siedende Gemenge sind keine Hydrate — ROSCOË: *Chem. Soc.* **13** (1861), 146; **15** (1892), 270; *Lieb. Ann.* **112** (1859), 327; **116** (1860), 203; **121** (1861), 353; **125** (1863), 319.

10. Das thermische Verhalten, die Wärmetönung der Säuren und Basen, ferner ihre Lösungs- und Verdünnungswärme, sowie ihre spezifische Wärme gibt keinen sicheren Beweis für Hydratbildung, da vielfach sekundäre thermische Wirkungen auftreten, die von der Hydratationswärme nicht zu trennen sind. Nach BERTHELOT (*Mécan. Chim.* I, 359; II, 153, 164) wird — analog wie bei den Ionenhydraten eine unbestimmte Menge Wasser gebunden vergl. auch NICOL: *Chem. News* **54** (1886), 191; TILDEN: *Repert. Brit. Assoc.* (1886), 444; THOMSEN: *Pogg. Ann.* Jubelbd. (1874), 135 (HCl + H_2O aus Verdünnungswärme); *J. prakt. Chem.* [2] **18** (1878), 1; Thermochem. Unters. II, 430; III, 9, 29, 210 (ungleichmäſsige Wärmetönung beim Lösen der einzelnen Kristallwassermoleküle der Salze; die Chloride, Nitrate und Sulfate des Mg, Ca, Zn, Ni, Cu, Mn bilden in Lösung höchstens ein einziges Hydrat). Wenn sich ein kristallisiertes Hydrat ohne Wärmetönung löst, so muſs es auch in Lösung noch vorhanden sein; Anwendung auf die Chloride von Ni und Co, auf $CuSO_4$ und Uranylnitrat nach HARTLEY: *Trans. Dubl. Soc.* [2] **7** (1900), 308. — BERTHELOT: *Ann. Chim.* [5] **4** 471, 472, 480, 482, 518, 523; *Mécan. Chim.* I, 359, 519, 521 (Verdünnungswärme von Säuren und Basen). — Zusammenfallen des neutralen Punktes, bei welchem keine Verdünnungswärme vorhanden ist, mit bestimmten Hydratstellen). PICKERING: *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27** (1894), 67 ($CaCl_2$, Lösungs- und Verdünnungswärme). — THOMSEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6** (1873), 697, 717.

BERTHELOT (*Mécan. Chim.* II, 164): Die spezifische Wärme einer Lösung ist, wenn ein Teil des Wassers gebunden ist, geringer als die Wärme der einzelnen Komponenten.

11. Die Änderung der molekularen elektrischen Leitfähigkeit mit der Verdünnung und der Temperatur ist innig mit der Dichte (Mol. Volumen) bezw. den Vorgängen, welche die Kontraktion beim Lösen der Salze bedingen, verbunden — und daher kein unzweideutiger Beweis für das Auftreten von Hydraten — siehe JONES: *Amer. Chem. J.* **31** (1904), 584; GUTHE: *Phys. Review* **3** (1896), 141. Auffallend ist indessen das Verhalten des $CoCl_2$ und des $CuCl_2$ und ähnlicher kristallwasserhaltiger Salze nach TRÖTSCH: *Wied. Ann.* **41** (1891), 259; KÜSTER: *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 1 (Erkennen von HNO_3 Hydraten aus der Leitf.), ebenso VELEY: *Phil. Mag.* [6] **3** (1902), 118; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28** (1895), 928 (vergl. auch unter 14).

12. Von den optischen Konstanten kann nur in wenigen Fällen die (optische) Drehung der Polarisationsebene zum Erkennen von Hydraten führen; siehe BREMER: *Rec. Trav. Chim.* **3** (1884), 162, 336; PRIBRAM: *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20** (1887), 1840; *Sitzber. Wien. Akad.* (IIb) **106** (1897), 297 (für Nikotin). — Die magnetische Drehung der Polarisationsebene benutzt VELEY als Nachweis für HNO_3-Hydrate (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 [1895] 928).

13. Die Änderung der inneren Reibung und Zähigkeit läſst nach

GRAHAM: *Phil. Transact.* **151** A (1861), 373; *Lieb. Ann.* **123** (1862), 104, mit der Konzentration in einigen Fällen Hydrate erkennen — vergl. auch MONTI: *Att. Acc. Torino* **28** (1892), 378.

7—13 geben demgemäfs keine sicheren Beweise für Hydratbildung in konzentrierten Lösungen.

14. Der Schwefelsäure verhält sich die Salpetersäure analog. Aufser den S. 155, Anm. 4, angeführten Arbeiten sind zu erwähnen: VELEY u. MANLEY: *J. Chem. Soc.* **83** (1903), 1015 (96 °/₀ HNO_3 wie 98 °/₀ H_2SO_4, an dieser Stelle keine Hydrate; Untersuchung der Dichte, Kontraktion, Reaktionsfähigk. elektr. Leitfähigk. u. optischem Brechungsvermögen. KOLB: *Ann. Chim.* [4] **10** (1867), 136; *C. R.* **63** (1866), 314 (Dichte und Kontraktion). BERTHELOT: *Ann. Chim.* [5] **4**, 445 (Verdünnungswärme); *Mécan. Chim.* I, 521 (kritischer Punkt der Verdünnungswärme); THOMSEN: *Thermochem. Unters.* III, 9 (Verdünnungswärme, keine Hydrate); PICKERING: *Chem. Soc.* **63** (1893), 436 (Dichte und Lösungswärme, Isolierung fester Hydrate mit 3 und 1 H_2O); HARTLEY: *Chem. Soc.* **83** (1903), 658 (Änderung der Lichtabsorption bei Eintritt der Hydratbildung); GRAHAM: *Phil. Transact.* **151** A (1861), 378 (Zähigkeit, HNO_3 + 3 aq.); FAWSITT: *Electrochemist* **3** (1904), 798 (Zähigkeit).

Berlin-Charlottenburg, Kaiserliche Normal-Eichungs-Kommission.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1904.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

IV.

Über Zink-Antimonlegierungen.

Von

K. Mönkemeyer.



Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

Über die Verbindungen, welche sich beim Zusammenschmelzen von Zink und Antimon bilden, liegen eine Reihe einander zum Teil widersprechender Angaben vor. Der Zweck dieser Arbeit war, jene Widersprüche durch Ausarbeitung eines Zustandsdiagramms auf Grundlage der Bestimmung von Abkühlungskurven aufzuklären.

J. P. Cooke[1] hat die Zink-Antimonlegierungen zuerst eingehender untersucht. Als er diese Legierungen, die zur Darstellung von Antimonwasserstoff mit verdünnter Säure behandelt waren, mit heifsem Wasser wusch, machte er die Beobachtung, dafs sie auf das Wasser einwirkten, nachdem die Säure bereits vollständig entfernt war. Eine Legierung mit ungefähr 42 Gewichtsprozent Zink entwickelte die bei weitem gröfsten Gasmenge, die sich als reiner Wasserstoff erwies. Hierdurch wurde er auf die Vermutung geführt, dafs dieses Verhalten auf die Gegenwart einer Verbindung zwischen Zink und Antimon zurückzuführen sei. Um dies näher zu prüfen, wurden Legierungen mit 5—96 Prozent Zink hergestellt und die beim langsamen Abkühlen der Schmelze, deren Gewichtsmenge bis zu vier Kilogramm betrug, sich bildenden Kristalle durch Abgiefsen des noch flüssigen Teiles isoliert. Nun bemerkte er, dafs nur zwei



[1] *Memoirs of the Amer. Acad.*, New Series, **5**, Part. 2 (1855), 337; *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [2] **18** (1854), 229; [2] **20** (1855), 222; [2] **30** (1860), 194; *Phil. Mag.* [4] **49** (1860), 405. Referate: *Pogg Ann.* **96** (1855), 584; **112** (1860), 90; *Journ. prakt. Chem.* **64**, 90; *Jahresber. d. Chem.* **54**, 359; **55**, 389; **60**, 13.

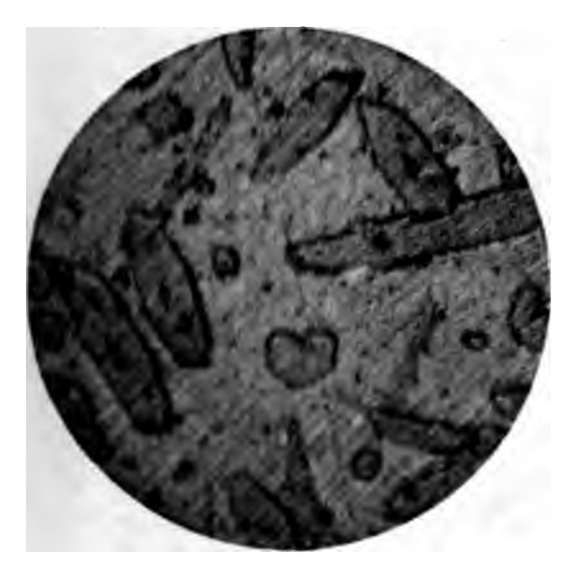


Fig. 4.
80% Zn, 20% Sb
Vergrösserung 40 fach.



Fig. 5.
50% Zn, 50% Sb
geätzt mit verdünnter Salzsäure
Vergrösserung 25 fach.

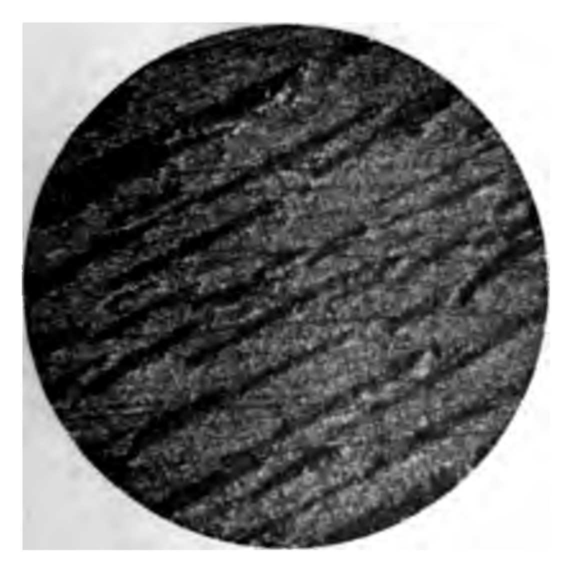


Fig. 6.
25% Zn, 75% Sb
Vergrösserung 40 fach.

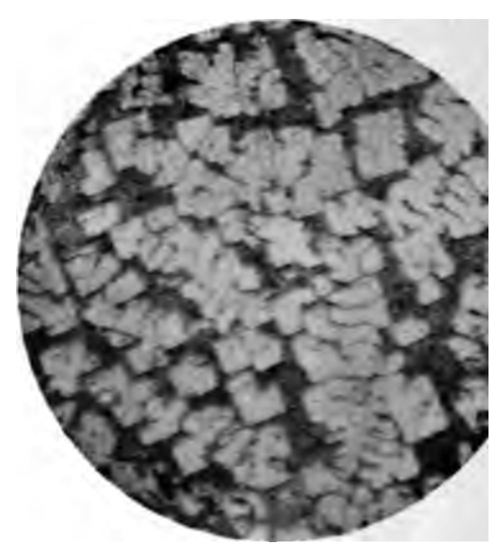


Fig. 7.
10% Zn, 90% Sb
Vergrösserung 30 fach.

G. Tammann.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg und Leipzig.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

IV.

Über Zink-Antimonlegierungen.

Von

K. MÖNKEMEYER.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.



Über die Verbindungen, welche sich beim Zusammenschmelzen von Zink und Antimon bilden, liegen eine Reihe einander zum Teil widersprechender Angaben vor. Der Zweck dieser Arbeit war, jene Widersprüche durch Ausarbeitung eines Zustandsdiagramms auf Grundlage der Bestimmung von Abkühlungskurven aufzuklären.

J. P. COOKE[1] hat die Zink-Antimonlegierungen zuerst eingehender untersucht. Als er diese Legierungen, die zur Darstellung von Antimonwasserstoff mit verdünnter Säure behandelt waren, mit heifsem Wasser wusch, machte er die Beobachtung, dafs sie auf das Wasser einwirkten, nachdem die Säure bereits vollständig entfernt war. Eine Legierung mit ungefähr 42 Gewichtsprozent Zink entwickelte die bei weitem gröfsten Gasmenge, die sich als reiner Wasserstoff erwies. Hierdurch wurde er auf die Vermutung geführt, dafs dieses Verhalten auf die Gegenwart einer Verbindung zwischen Zink und Antimon zurückzuführen sei. Um dies näher zu prüfen, wurden Legierungen mit 5—96 Prozent Zink hergestellt und die beim langsamen Abkühlen der Schmelze, deren Gewichtsmenge bis zu vier Kilogramm betrug, sich bildenden Kristalle durch Abgiefsen des noch flüssigen Teiles isoliert. Nun bemerkte er, dafs nur zwei



[1] *Memoirs of the Amer. Acad.*, New Series, **5**, Part. 2 (1855), 337; *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [2] **18** (1854), 229; [2] **20** (1855), 222; [2] **30** (1860), 194; *Phil. Mag.* [4] **49** (1860), 405. Referate: *Pogg Ann.* **96** (1855), 584; **112** (1860), 90; *Journ. prakt. Chem.* **64**, 90; *Jahresber. d. Chem.* **54**, 359; **55**, 389; **60**, 13.



Fig. 4.
80% Zn, 20% Sb
Vergrösserung 40fach.



Fig. 5.
50% Zn, 50% Sb
geätzt mit verdünnter Salzsäure
Vergrösserung 25fach.

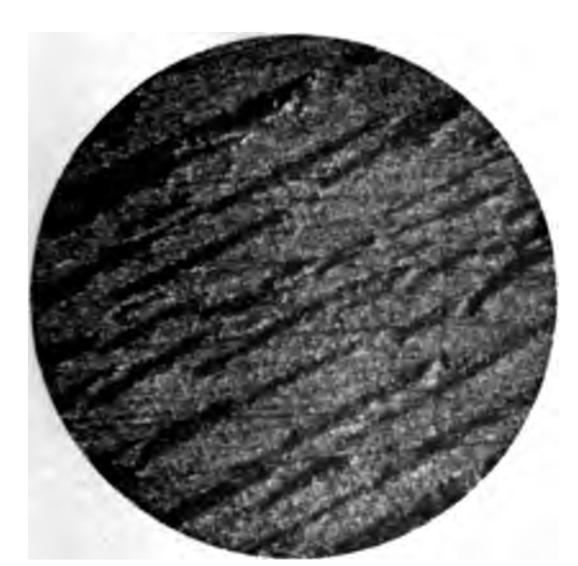


Fig. 6.
25% Zn, 75% Sb
Vergrösserung 40fach.

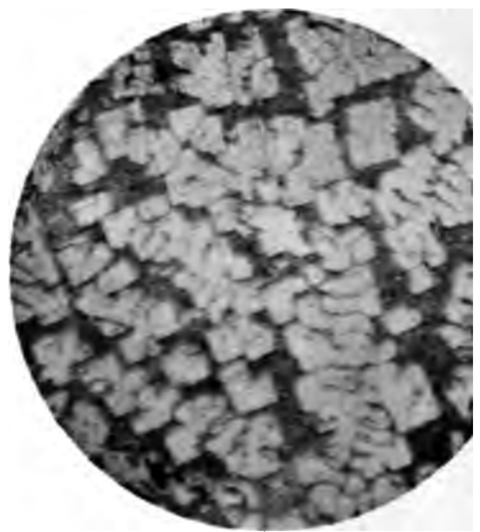
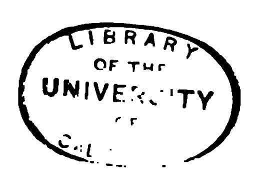


Fig. 7.
10% Zn, 90% Sb
Vergrösserung 30fach.

G. Tammann.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY

Schmelzen vollständig zu je einer Art von Kristallen erstarrten, und glaubte, hierdurch das Vorhandensein von zwei und nur zwei Verbindungen zwischen den beiden Metallen erwiesen zu haben. Diese bezeichnet er mit Zn_3Sb, und Zn_2Sb. Als Atomgewicht für Zink hat er 32.527 gebraucht; bei Berücksichtigung des heute angenommenen Wertes würden den Verbindungen die Formeln Zn_3Sb_2 und ZnSb zukommen.

Das elektromotorische Verhalten der Zink-Antimonlegierungen hat HERSCHKOWITZSCH[1] untersucht und folgendes Resultat angegeben. „Der Potentialabfall für die Legierung mit 33.51 Molprozenten Zink, entsprechend der Formel $ZnSb_2$ ist ganz bedeutend und plötzlich."

Die Schmelzkurve der Legierungen hat ROLAND-GOSSELIN[2] zu bestimmen gesucht, indem er die Temperatur des Beginnes der Kristallisation feststellte. „Die Schmelzkure setzt sich aus vier Ästen zusammen, was auf das Vorhandensein von zwei Verbindungen deutet. Die Kurve hat drei Knickpunkte, die eutektischen Gemischen entsprechen, zwei scharf ausgeprägte bei 407° und 495° und einen weniger deutlichen bei 480°. Der Knick bei 407° liegt bei einer Konzentration von etwa 2.5 % Zink, dem bei 495° entspricht eine Legierung mit ungefähr 77.5 % Zn. Ferner folgt aus den Daten von ROLAND-GOSSELIN, dafs die Kurve bei 570° ein Maximum hat, wodurch eine Verbindung mit 44.5—49.5 % Zink, entsprechend der Formel Zn_3Sb_2 nachgewiesen wäre. Ferner würde zu schliefsen sein, dafs bei etwas über 480° ein verdecktes Maximum liegt, was einer Verbindung mit ungefähr 85 % Zink entsprechen würde.

Die Arbeit von HEYCOCK und NEVILLE[3] konnte nicht zur Entscheidung der Frage herangezogen werden, da diese nur die Schmelzpunkte von Legierungen mit geringem Antimongehalt, bis zu 4.47 %. berücksichtigt.

Es sind also folgende Verbindungen angegeben:

COOKE: Zn_3Sb_2 und ZnSb,
HERSCHKOWITSCH: $ZnSb_2$,
ROLAND-GOSSELIN: Zn_3Sb_2 und eine Verbindung mit etwa 85 % Zink.

[1] Beitrag zur Kenntnis der Metallegierungen. *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1888), 123.

[2] Mitgeteilt von GAUTIER in den Contributions à l'étude des alliages. Paris 1901, S. 101, 110. Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale [5] 1 (1896), 1301. 1310.

[3] The freezing points of alloys containing zinc and another metal. *Journ. Chem. Soc.* 71, Part 1 (1897), 394. 402.

Zur Aufklärung dieser Widersprüche mufste ein vollständiges Zustandsdiagramm der Zink-Antimonlegierungen ausgearbeitet werden. Die Bestimmung des Verlaufs der Schmelzkurve genügte zu diesem Zwecke nicht, sondern es mufste aufserdem noch die Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen und eventueller polymorpher Umwandlungen bestimmt werden, um betreffs der Formeln der Zink-Antimonverbindungen zu sicheren Schlüssen zu gelangen. Über die Anwendung dieser Methoden zum Zweck der Feststellung der chemischen Formel verweise ich auf die Bemerkungen von Prof. G. Tammann.[1]

Die Temperaturen wurden mit einem Thermoelement gemessen, dessen Drähte aus Platin und einer Legierung von Platin mit Rhodium bestehen. Die Drähte wurden in eine Porzellanröhre eingeführt und durch einen dazwischen befindlichen Glimmerstreifen isoliert. Durch zwei Klemmschrauben wurden sie mit Kupferdrähten und diese wiederum mit einem Voltmeter von Siemens und Halske verbunden, das durch einen sich über einer Spiegelscheibe bebewegenden Zeiger unmittelbar die Temperaturen abzulesen gestattet. Die Klemmschrauben befanden sich in kleinen Reagenzgläsern, die in einem mit Wasser gefüllten Becherglase eintauchten. Das Wasser wurde stets auf konstanter Temperatur gehalten. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes von Zink wurden Thermoelement und Voltmeter wiederholt auf ihre Richtigkeit Konstanz geprüft.

Das Schmelzen selbst wurde in hessischen Tiegeln vorgenommen, die in einem Tonzylinder aufgehängt waren. Die Erhitzung geschah mit einem Bunsenbrenner. Um die Dauer der Abkühlung zu vergröfsern, wurde der Tonzylinder mit einer Asbestplatte bedeckt, die einen Einschnitt für das Thermoelement besafs. Die Oxydation der geschmolzenen Metalle wurde durch eine Schicht von feinem Holzkohlepulver verhindert.

Die Ablesungen der Temperaturen wurden von 10 zu 10 Sekunden gemacht und auf Grund dieser Beobachtungen die Abkühlungskurven graphisch dargestellt. Die Knicke auf denselben, bei denen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt, waren so deutlich, dafs die Fehler dieser Temperaturangaben $\pm 3^0$ wohl kaum übersteigen. Die Temperaturen der eutektischen Kristallisationen, bei denen sich zwei Kristallarten ausscheiden, konnten natürlich noch genauer, bis auf $\pm 1^0$, bestimmt werden. Auch die Bestimmung der Zeitdauer

[1] *Z. anorg. Chem.* **37** (1902), 303.

der letzteren war eine recht sichere, da für einen festen bestimmten Stand des Thermoelements im Schmelztiegel und für die gleichen Abkühlungsbedingungen der Schmelze Sorge getragen wurde. Ferner wurden die Abkühlungskurven gewöhnlich mit derselben Gewichtsmenge, nämlich 25 Gramm, aufgenommen· Um einige Punkte der Kurven deutlicher hervortreten zu lassen, wurden auch die doppelten Mengen verwandt. Die in der Tabelle angegebenen Zeiten aber der eutektischen Kristallisationen und der Umwandlungen, die in dem Diagramm durch Senkrechte angedeutet sind, beziehen sich sämtlich auf Gewichtsmengen von 25 Gramm.

Da die Schmelzpunkte von Zink und Antimon auf der Luftthermometerskala von Holborn und Day[1] angegeben sind, so war es leicht, die beobachteten Temperaturen an diese Skala anzuschliefsen. Der Schmelzpunkt von Zink wurde bei 410° beobachtet; zu demjenigen von Antimon ist zu bemerken, dafs dieser leicht zu niedrig gefunden werden kann, da beim Erstarren ganz bedeutende Unterkühlungen, bis zu 50°, stattfinden. Bei rechtzeitigem Impfen der geschmolzenen Masse mit einem kristallisierten Stück des Metalles hielt sich die Temperatur bei 622° konstant. Nun geben Holborn und Day den Schmelpunkt von Zink bei 419° und den von Antimon bei 630.6° an. Bei Zugrundelegung dieser Werte sind also sämtliche Temperaturangaben des Voltmeters mit einem Fehler von — 9° behaftet. Die Korrekturen sind durchweg angebracht.

In der folgenden Tabelle 1 sind neben den Zusammensetzungen der geschmolzenen Legierungen, angegeben in Gewichts- und Atomprozenten[2], die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation (der Knickpunkte auf den Abkühlungskurven), ferner die Temperaturen der eutektischen Kristallisation (der gleichzeitigen Ausscheidung zweier Kristallarten) eingetragen. Neben diesen Temperaturen sind in Klammern die Zeiten in Sekunden verzeichnet, während welcher die eutektische Kristallisation andauerte. Aufserdem tritt in allen kristallisierten Legierungen mit 0—55 % Antimon eine Umwandlung ein, deren Temperaturen und Zeitdauer ebenfalls in die Tabelle eingetragen sind.

(Siehe Tabelle 1, S. 186.)

Die Schmelzkurve der Zink-Antimonlegierungen (vgl. Fig. 1 S. 187) hat zwei Maxima *C* und *E*. Ferner sind drei eutektische Punkte *B*, *D*

[1] *Ann. d. Phys.*, 4. Folge, 2 (1900), 535. 545.

[2] Als Atomgewicht für Zink ist 65.4, für Antimon 120.2 gebraucht.

Tabelle 1.

Zinkgehalt der Legierungen Gewichtsproz.	Atomproz.	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Umwandlung
100	100	419° (280)		321° (10)
99	99.73	414	411° (125)	321 (10)
97.5	99.07	411	411 (200)	321 (10)
95	97.69	441	411 (185)	324 (10)
90	94.75	454	411 (160)	329 (15)
80	88.41	481	411 (125)	339 (20)
70	81.42	492	411 (100)	344 (30)
60	73.79	515	411 (75)	349 (45)
50	64.97	547	411 (35)	353 (55)
(Zn_3Sb_2) 45	60.06	561 (190)		359 (65)
40	55.21	557	539 (25)	—
37.5	52.58	539	539 (125)	—
(ZnSb) 35	49.74	544 (180)		
32.5	47.06	541	507 (10)	
30	44.16	535	507 (45)	
25	38.06	518	507 (120)	
22.5	34.85	507	507 (175)	
20	31.53	507	507 (190)	
15	24.86	540	507 (145)	
10	16.96	574	507 (110)	
0	0	631 (210)		

und *F* und die beiden Schmelzpunkte *A* und *G* der reinen Metalle vorhanden. In nachstehender Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der Legierungen, die diesen Punkten entsprechen, und ihre Schmelzpunkte verzeichnet. Da sie bei einer bestimmten Temperatur kristallisieren,

Tabelle 2.

	Gewichtsprozentische Zusammensetzung	Bestandteile	Schmelzpunkt
A	100 % Zn	Zn	419°
B	97.5 % Zn 2.5 % Sb	Zn + Zn_3Sb_2	411
C	44.96 % Zn 55.04 % Sb	Zn_3Sb_2	561
D	37.5 % Zn 62.5 % Sb	Zn_3Sb_2 + ZnSb	539
E	35.48 % Zn 64.52 % Sb	ZnSb	544
F	21 % Zn 79 % Sb	ZnSb + Sb	507
G	100 % Sb	Sb	631

Die Prozentzahlen für *B*, *D* und *F* sind aus der Schmelzkurve interpoliert, für *D* und *E* sind sie berechnet.

so finden sich dementsprechend auf ihren Abkühlungskurven nur Haltepunkte. In *A*, *C*, *E* und *G* findet die Ausscheidung nur je einer, in *B*, *D* und *F* je zweier Kristallarten statt. Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen je zwei benachbarten Punkten

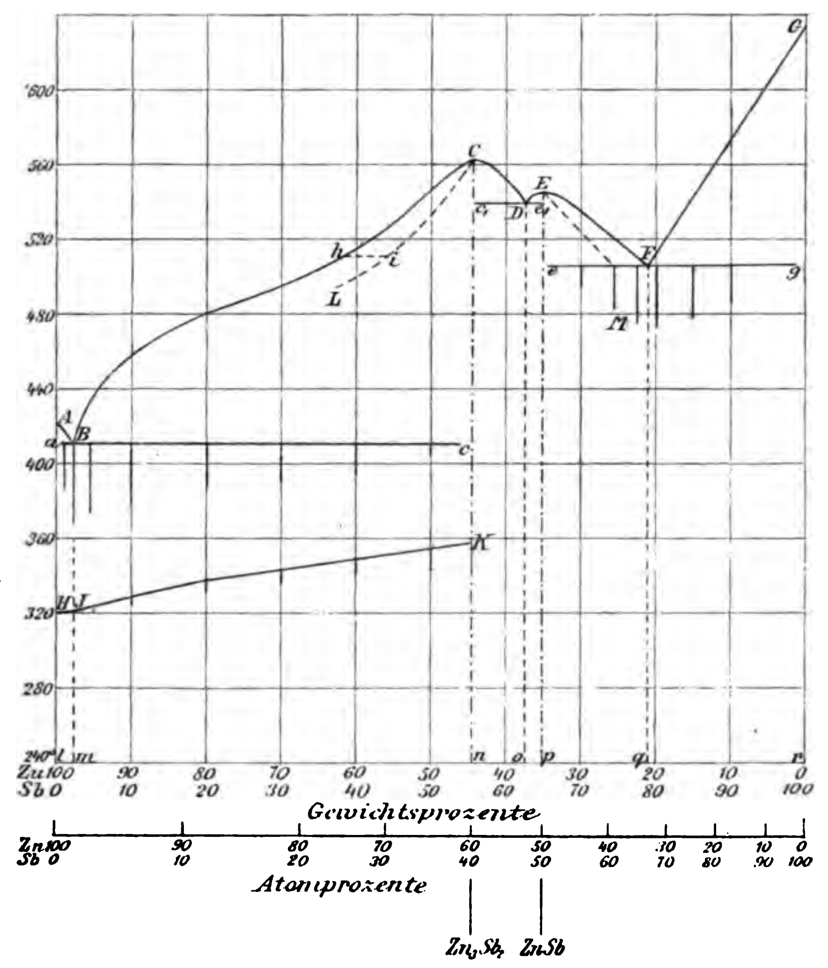


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Zink-Antimonlegierungen.

dieser Art liegt, kristallisieren in einem Temperaturintervall und zwar in der Weise, dafs sich zuerst eine Kristallart abzuscheiden beginnt und dann bei einer tieferen Temperatur noch eine zweite. Auf den Abkühlungskurven entspricht der ersten Ausscheidung ein Knick und der gleichzeitigen Ausscheidung zweier Kristallarten ein Horizontalwerden. Der spitze Winkel, den die Abkühlungskurve in

dem Knickpunkt mit der durch diesen Punkt gezogenen Horizontalen bildet, ist für die Beurteilung des Verlaufes der Schmelzkurve von Wichtigkeit. Denn je gröfser der Winkel ist, um so steiler verläuft die Schmelzkurve; ist er nur wenig von 0° verschieden, so ist dies ein Zeichen, dafs auch die Schmelzkurve nur wenig gegen die Horizontale geneigt ist.

Zur Bestimmung und Kontrolle der Zusammensetzung der Verbindungen kann noch die Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen herangezogen werden. Diese hat in *B* und *F* ihren gröfsten Wert und nimmt nach beiden Seiten ab. Theoretisch müfste sie gerade bei derjenigen Zusammensetzung, die den Verbindungen entspricht, null werden. Auf den eutektischen Horizontalen durch *B* und *F* (Fig. 1) ist die Zeitdauer der Kristallisation durch Senkrechte, die den Zeiten proportional sind, bezeichnet; die Werte der Kristallisationsdauer des eutektischen Gemenges von der Zusammensetzung *D* konnten nicht bestimmt angegeben werden. Legt man nun durch die Enden der Senkrechten Kurven, so wird die Horizontale durch *B* in *c* bei einer Konzentration von 46 % Zink, die durch *F* in *e* bei 33 % Zink geschnitten. Diese Werte stimmen mit den gefundenen Konzentrationen der Maxima gut überein und unterscheiden sich, wie aus untenstehender Zusammenstellung (Tabelle 3) ersichtlich ist, ebenfalls nur wenig von der theoretischen Zusammensetzung der Verbindungen.

Tabelle 3.

	Zn_2Sb_2	ZnSb
Berechneter Zinkgehalt der Verbindungen . . .	44.96 %	35.48 %
Lage der maximalen Schmelzpunkte.	45	35
Die Dauer der eutektischen Kristallisation wird null bei	46	33

Die Vorstellung über den Verlauf der Schmelzkurve in dem Konzentrationsgebiet von 35—45 % Zink bedarf noch näherer Begründung. Die Schmelze mit 45 % Zink kristallisiert bei 561° wie ein einheitlicher Stoff, die Kristallisationszeit beträgt 190 Sekunden. Bei der Legierung mit 40 % Zink tritt die Kristallisation bei einer nur um 4° tieferen Temperatur ein; die Zeit ist hier schon bedeutend kleiner (155 Sekunden) und bei 539° findet nochmals ein Halten der Temperatur statt, welches ungefähr 25 Sekunden andauert. Beträgt der Zinkgehalt der Schmelze 37.5 % Zink, so ist

nur ein Konstantwerden der Temperatur bei 539° zu beobachten, das etwa 125 Sekunden währt. Die Temperatur des Beginnes der Kristallisation steigt also mit abnehmendem Zinkgehalt, erreicht ein deutlich ausgeprägtes Maximum und fällt dann wieder. Hierbei nimmt die Zeitdauer der ersten Ausscheidung von Kristallen zuerst zu, während die der zweiten abnimmt, bis die Schmelze mit 45 % Zink einheitlich erstarrt. Hiernach nimmt die Zeitdauer der ersten Ausscheidung wieder ab und die der eutektischen zu.

Ganz analoge Verhältnisse treten bei dem folgenden Maximum *E* auf.

In folgendem sind die Gründe, für welche die Existenz der beiden Verbindungen Zn_3Sb_2 und ZnSb sprechen, zusammengefaſst.

I. Gründe für das Vorhandensein der Verbindung Zn_3Sb_2.

1. Die Schmelzkurve hat bei 45 % Zink ein deutlich ausgeprägtes Maximum.

2. Bei der Temperatur dieses Maximums kristallisiert die Schmelze vollkommen einheitlich.

3. Die Kristallisation der Schmelzen von 50 % und 40 % Zink endet bei 411° resp. 539°, also zwei voneinander sehr verschiedenen Temperaturen.

4. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation auf den Horizontalen *Bc* und Dc_1 werden bei etwa 45 % Zink null.

5. Ferner ist das Vorhandensein der Verbindung Zn_3Sb_2 aus der Struktur der Legierungen von 50—40 % Zink zu schliefsen. Der Schliff der Legierung mit 50 % Zink läfst grofse Kristalle erkennen, die von einer geringen Menge eutektischen Gemisches umgeben sind. Diese Struktur tritt beim Ätzen des Schliffes mit verdünnter Salzsäure noch deutlicher hervor. Das Eutektische wird nämlich leicht angegriffen, was sich durch seine dunkle Färbung bemerkbar macht, während die primär ausgeschiedenen Kristalle blank bleiben (Tafel 5). Die Legierung mit 45 % Zink besteht ausschliefslich aus grofsen spröden Kristallen, deren Schliffflächen nicht von der Säure angegriffen werden. Dieselben Kristalle enthält eine Legierung mit 40 % Zink. Hier sind sie aber von einem Eutektischen umgeben, das viel langsamer als das eutektische Gemisch *B* von Salzsäure geätzt wird.

II. Gründe für das Vorhandensein der Verbindung ZnSb.

1. Die Schmelzkure hat bei 35 % Zink ein Maximum.

2. Die Schmelze kristallisiert bei der Temperatur dieses Maximums einheitlich.

3. Die Kristallisation der Schmelzen mit 40% und 30% Zink endet bei 539° resp. 507°.

4. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation auf der Horizontalen *Fe* werden bei 33% Zink null. Da aber die eutektische Linie durch *D* der Schmelzkurve sehr nahe liegt, so konnte auf De_1 ein Punkt nicht genau angegeben werden.

5. Die Existenz der Verbindung ZnSb folgt ferner aus der Struktur der Legierungen. In denjenigen von 35—21% Zink tritt eine neue Kristallart auf, die sich von den Kristallen der Verbindung Zn_3Sb_2 scharf unterscheidet, was auf den Schliffen der Legierungen mit 32.5, 30 und 25% Zink auch ohne Ätzung gut zu erkennen ist (Tafel Fig. 6). Auf dem Schliff der Legierung mit 35% Zink sind einzelne Kristalle nicht mehr voneinander zu unterscheiden und der mit 37.5% Zink zeigt deutlich eine körnige, eutektische Struktur.

Tabelle 4.

	Gewichtsprozente von Zink			
in der Schmelze	in den Kristallen	in der Schmelze	in den Kristallen	
70.40	64.20	42.80	43.09	
66.50	61.00	33.00	35.37	ZnSb 35.48% Zn
64.50	58.56	29.50	33.62	
62.50	55.53	27.50	33.85	
60.60	55.00	26.50	32.08	
58.60	50.39	26.00	31.07	
56.60	49.95	25.50	30.43	
48.70	48.66	24.50	28.76	
Zn_3Sb_2 44.96% Zn 46.70	46.77	22.50	26.62	
44.80	44.26	21.50	24.83	

Cooke hat die Kristalle, welche sich aus den Schmelzen abgeschieden hatten, analysiert. Seine Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Vergleicht man die Zusammensetzung der Schmelze mit derjenigen der Kristalle, so bemerkt man, daſs sich der Zinkgehalt der Kristalle, die beiden Verbindungen entsprechen, kontinuierlich mit dem der Schmelze ändert. Es scheiden sich also Kristalle von der Zusammensetzung der beiden Formeln Zn_3Sb_2 und ZnSb nur aus den Schmelzen aus, deren Zusammensetzung diesen Formeln entspricht. Auf Grundlage dieser Tatsachen hat er geglaubt, das

Daltonsche Gesetz anzweifeln zu müssen. Der heutigen Auffassung nach liegen hier Mischkristalle vor, und zwar von Zn_3Sb_2 mit Zink und von ZnSb mit Antimon. Wahrscheinlich gibt es auch zwischen den Verbindungen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Wenn dies der Fall ist, so haben wir eine fortlaufende Reihe von Mischkristallen vor uns, von der zwei Glieder als chemische Verbindungen anzusprechen sind, weil sie bei konstanter Temperatur in je einer Kristallart sich ausscheiden. Der von Cooke bestimmte Zinkgehalt der Kristalle ist in dem Diagramm durch die gestrichelten Kurven CL und EM angedeutet.

Auf dem ersten Blick scheinen hier die unter verschiedenen Bedingungen festgestellten Tatsachen einander zu widersprechen. Nach Cooke scheiden sich, wenn die Temperatur unter den Ast BC der Schmelzkurve sinkt, Mischkristalle aus. Es wäre also zu erwarten, dafs sich auf den Abkühlungskurven Kristallisationsintervalle finden würden, deren Temperaturintervalle durch den Verlauf der Kurven BC und CL resp. EF und EM bestimmt wären, und dafs bei weiterer Abkühlung bei der Temperatur der eutektischen Punkte B und F keine Haltepunkte mehr zu bemerken wären. Die Lösung dieses Widerspruchs liegt in den verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten. Die grofsen Massen, mit denen Cooke arbeitete, kühlten sich naturgemäfs langsamer ab, als die kleinen Mengen von 25 Gramm, mit denen meine Abkühlungskurven aufgenommen wurden und bei denen die Temperatur oberhalb der Schmelzkurve durchschnittlich um 8° in 10 Sekunden sank. Wenn sich bei der schnellen Kristallisation der Zinkgehalt i der Kristalle, die sich aus einer Schmelze von der Zusammensetzung h ausscheiden, nicht mehr herstellt, sondern zwischen dem der Verbindung Zn_3Sb_2 und dem des Punktes i (Fig. 1) zurückbleibt, so wird mit sinkender Temperatur die Schmelze so reich an Zink, dafs sich schliefslich bei der Temperatur des Punktes B Zinkkristalle und Mischkristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 ausscheiden. Ganz ähnliche Verhältnisse gelten auch in dem Konzentrationsgebiet von 21—35 % Zink und wahrscheinlich auch in dem von 35—45 %.

Dafs sich aber auch bei schnellerer Abkühlung Mischkristalle ausscheiden, wenigstens aus den Schmelzen mit 45—100 % Zink, folgt aus dem Umstande, dafs die Umwandlungstemperatur der Kristalle Zn_3Sb_2 von dem Zinkgehalt der Schmelze abhängig ist. Würde sich aus den Schmelzen verschiedener Konzentrationen immer nur die reine Verbindung ausscheiden, so müfste die Tempe-

ratur der Umwandlung unabhängig von dem Zinkgehalt der Schmelze bei 359 ° liegen, und aus denselben Gründen müfste die Umwandlung von Zink stets bei 321 ° zu finden sein. Wir hätten den Fall, den Figur 2 veranschaulicht. Die Umwandlungskurve von Zn_3Sb_2 würde sich von 35—100 % Zink erstrecken, und die Umwandlungszeit würde bei der Konzentration des Maximums *C* ihren gröfsten Wert haben. Die Zeitdauer ist in Fig. 2 durch die Dicke der Horizontalen angedeutet. Die Dauer der Umwandlung von Zink wäre am gröfsten bei der Konzentration des reinen Metalls und würde mit fallendem Zinkgehalt allmählig abnehmen, bis in der Legierung mit 45 % Zink von einer Umwandlung dieses Metalls nichts mehr zu merken wäre. Nun konnte der bei 321° liegende Umwandlungspunkt des Zinks nur in Legierungen mit 100—97.5 % Zink festgestellt werden. Es ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs er auch in Legierungen aufzufinden ist, die ärmer an Zink sind. Die Umwandlungswärme des reinen Zinks ist so klein, dafs bei abnehmender Menge von Zinkkristallen in den Kristallkonglomeraten von Zn + Zn_3Sb_2 der Haltepunkt, welcher der Zinkumwandlung auf den Abkühlungskurven entspricht, bald verschwinden mufs. Da bei den Legierungen von 100—97.5 % Zink die Umwandlungstemperatur anscheinend konstant bei 321 ° liegt, so ist anzunehmen, dafs sich zum wenigsten aus den an Zink reichsten Schmelzen reine Zinkkristalle ausscheiden.

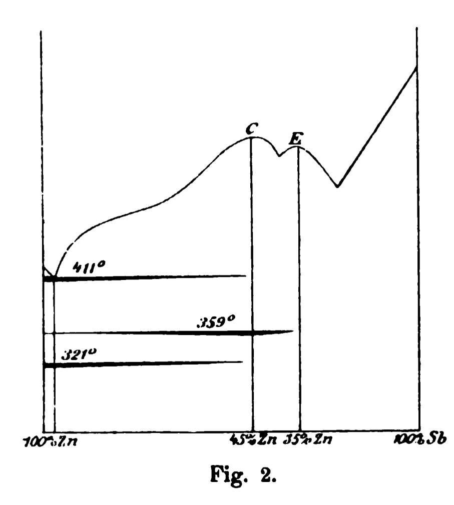


Fig. 2.

Den Umwandlungspunkten auf der Kurve *IK* (Fig. 1) entsprechen keine Temperaturintervalle der Umwandlung, sondern Haltepunkte. Daraus folgt, dafs während der Umwandlung der Mischkristalle (Zn_3Sb_2 + Zn) keine merkliche Trennung von Zn_3Sb_2 und Zn eintritt, sondern dafs sich die Mischkristalle als solche umwandeln. Zwischen 50 und 45 % Zink tritt bei der Umwandlung Unterkühlung auf, die bei der Legierung mit 45 %, also fast der reinen Verbindung Zn_3Sb_2 bereits 12° beträgt. Bemerkenswert ist noch, dafs in Legierungen, deren Zinkgehalt weniger als 45 % be-

trägt, keine Umwandlung mehr gefunden werden konnte, obwohl sich die Umwandlungskurve theoretisch bis zur Senkrechten durch *E* (Fig. 1 und 2) erstrecken müfste. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dafs eine Beimischung von Zink zur Verbinduug Zn_3Sb_2 die Unterkühlung bei der Umwandlung verhindert, während eine Beimischung von Sb resp. ZnSb diese begünstigt.

Man gelangt also betreffs der Umwandlungen des Zinks und der Verbindung Zn_3Sb_2 zu folgender Anschauung. Auf der horizontalen Linie HJ sind α-Zink- und β-Zinkkristalle im Gleichgewicht. Die Umwandlungen von α-Zink in β-Zink, welche der punktierten Verlängerung von HJ (Fig. 1) entsprechen, entziehen sich wegen des geringen Betrages der Umwandlungswärme der Beobachtung. Auf IK sind α-Mischkristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 mit Zn im Gleichgewicht mit β-Mischkristallen, und zwar ist in jedem Punkte der Kurve *IK* die Zusammensetzung der α- und β-Mischkristalle dieselbe. Die Umwandlungen, welche der Verlängerung von KJ über J hinaus entsprechen, entziehen sich hier der Beobachtung, weil die Menge der Mischkristalle (Zn_3Sb_2 + Zn) hier so gering ist, dafs der Wärmeeffekt der Umwandlung zu klein wird. Der Schnittpunkt J ist kein Quadrupelpunkt, weil die Umwandlung von je zwei beliebigen Phasen in die beiden anderen Phasen hier ausgeschlossen ist.

Der Umwandlungspunkt des Zinks ist schon früher von Le Chatelier[1] bestimmt worden. Er mafs die elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und fand bei etwa 340° einen Knick in der Temperaturkurve der Leitfähigkeit. Einen angenäherten Wert für die Umwandlungswärme des α-Zinks in β-Zink kann man aus der Abkühlungskurve entnehmen. Herr Prof. Tammann machte mich auf folgende Beziehung aufmerksam. Bedeuten w_1 und w_2 die Schmelz- und Umwandlungswärmen, v_1 und v_2 die Abkühlungsgeschwindigkeiten beim Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt und t_1 und t_2 die Dauer des Schmelzens und der Umwandlung, so ist $t_1 v_1 : t_2 v_2 = w_1 : w_2$, da v_1 annähernd gleich v_2 ist, so kann man schreiben $t_1 : t_2 = w_1 : w_2$. Durch Einsetzen der betreffenden Werte erhält man 280 sec.: 10 sec. = 28.1 cal:w_2, also für die Umwandlungswärme etwa 1 Grammkalorie.

Kehren wir nun zu dem Zustandsdiagramm zurück und betrachten wir die verschiedenen Zustandsfelder. Oberhalb der Schmelz-

[1] Sur la résistance électrique des métaux. *Compt. rend.* **111** (1890), 454.

kurve ist das Gebiet des Flüssigen. Dann folgen, von der Schmelzkurve bis zu den eutektischen Linien Gebiete, auf denen die Schmelze mit je einer Kristallart im Gleichgewicht ist. Unterhalb der eutektischen Linie sind die Zustandsfelder, wo zwei Kristallarten nebeneinander bestehen. Wir haben folgende Zustandsfelder zu unterscheiden.

Tabelle 5.

Zustandsfelder mit einer Kristallart		mit zwei Kristallarten	
ABa	Zn	*aBHI*	α-Zn + Eutektikum (α-Zn + Mischkristalle α-Zn_3Sb_2 mit Zn)
		HIlm	β-Zn + Eut. (β-Zn + Mischkr. β-Zn_3Sb_2 mit Zn)
CBc	Zn_3Sb_2	*BcIK*	Mischkr. α-Zn_3Sb_2 mit Zn + Eut. (α-Zn + Mischkr. α-Zn_3Sb_2 mit Zn)
		IKmn	Mischkr. β-Zn_3Sb_2 mit Zn + Eut. (β-Zn + Mischkr. β-Zn_3Sb_2 mit Zn)
CDc$_1$	Zn_3Sb_2	*c*$_1$*Dno*	Zn_3Sb_2 } + Eut. (Zn_3Sb_2 + ZnSb)
EDe$_1$	ZnSb	*De*$_1$*op*	ZnSb } + Eut. (Zn_3Sb_2 + ZnSb)
EFe	ZnSb	*eFpq*	ZnSb } + Eut. (ZnSb + Sb)
GFg	Sb	*Fgqr*	Sb } + Eut. (ZnSb + Sb)

Aus den Angaben von Cooke über die spezifischen Gewichte der Zink-Antimonlegierungen wurden die spezifischen Volumina berechnet und graphisch dargestellt. (Fig. 3) Bekanntlich entspricht der

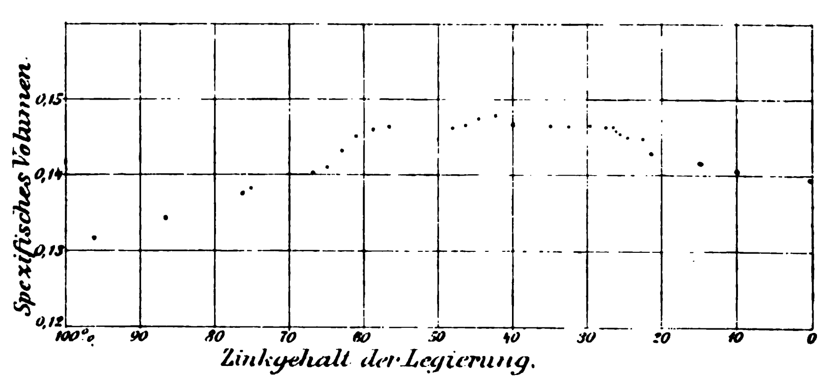


Fig. 3.

Konzentration eines Knickes auf der Volumkurve eine Verbindung, wenn sich die einzelnen Verbindungen rein ausscheiden. Da sich hier aber Mischkristalle der Verbindungen Zn_3Sb_2 und ZnSb gebildet haben, so

kann aus der Lage von Knicken nicht auf die Zusammensetzung von Verbindungen geschlossen werden.

Das spezifische Gewicht der gepulverten Legierung von der Zusammensetzung Zn_3Sb_2 wurde zu 6.30, das von ZnSb zu 6.41 bestimmt, was mit den Angaben der in den Mem. of the American Academy erschienenen Hauptarbeit von Cooke gut übereinstimmt, wo 6.327 resp. 6.334 angegeben ist. 1854 hatte er als spezifisches Gewicht für Zn_3Sb_2 den Wert 6.48 mitgeteilt. Diese unrichtige Zahl ist in die Handbücher von Dammer und von Gmelin-Kraut übergegangen.

Über die Formeln der Verbindungen könnte man noch sagen, dafs Zn_3Sb_2 mit der Formel des Antimonglanzes Sb_2S_3, der wie Zn_3Sb_2 rhombisch kristallisiert, Ähnlichkeit hat. Dagegen ist keine Verbindung von Antimon bekannt, die der Formel ZnSb entspräche, wohl aber ist ZnSb mit der Formel des Realgars, As S, zu vergleichen.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Schliffe der Legierungen werden die Resultate aus dem Schmelzdiagramm bestätigt.

Die Legierungen mit 0.0—2.5 % Antimon bestehen hauptsächlich aus dem eutektischen Gemisch von der Zusammensetzung B, in dem Zinkkristalle von undeutlicher Begrenzung eingebettet liegen, was nach dem Ätzen mit verdünnter Salzsäure gut zu erkennen ist.

Beim Erstarren der Legierungen mit 2.5—55 % Antimon hatten sich zuerst die mit Zink isomorph gemischten Kristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 ausgeschieden, die von dem eutektischen Gemisch B umgeben werden. Die Kristalle sind zum grofsen Teil mit blofsem Auge schon zu erkennen. Sie sind sechs- und achtseitig begrenzt und gehören nach Cooke, der sie als Prismen mit Pyramide erhalten hat, dem rhombischen System an. Auch Zwillingsbildung wird beobachtet (Fig. 4). Dieselbe Figur, die einen Schliff der Legierung mit 80 % Zink in 40facher Vergröfserung darstellt, zeigt noch Kristalle, die eine Zonarstruktur besitzen, was bei Mischkristallen, künstlichen sowie natürlich vorkommenden, oft beobachtet ist.[1] Figur 5 zeigt in 25facher Vergröfserung einen Schliff der Legierung mit 50 % Zink, der mit verdünnter Salzsäure geätzt ist. Hierdurch

[1] Vogt, Die Silikatschmelzlösungen. I. Über die Mineralbildung in Silikatschmelzlösungen. Christiania 1903. S. 147. E. Cohen, Sammlung von Mikrophotographien zur Veranschaulichung der mikroskopischen Struktur von Gesteinen und Mineralien. Stuttgart 1899.

heben sich die Kristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 deutlich von dem eutektischen Gemisch ab, das sie in geringer Menge umgibt.

Schreckt man die Legierungen, nachdem sie bereits fest geworden sind, durch Eintauchen in kaltes Wasser ab, so nimmt ihre Sprödigkeit noch zu. Dies hat vielleicht darin seinen Grund, dafs die Umwandlung übersprungen wird; eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes gab indefs keinen Aufschlufs darüber. Das Schleifen der so behandelten Legierungen hat mit grofser Vorsicht zu geschehen, da die Kristalle leicht aus der angeschliffenen Fläche herausbrechen.

Die Struktur der Legierungen mit 55—79 % Antimon ist schon früher (S. 190) besprochen worden. Es ist noch zu erwähnen, dafs die Kristalle der Verbindung ZnSb glänzende Streifen bilden, die sich deutlich von dem eutektischen Gemisch abheben. Figur 6 ist die Photographie eines nicht geätzten Schliffes der Legierung mit 25 % Zink in 40facher Vergröfserung. Die auf der Photographie dunkeln Streifen sind die Verbindung ZnSb. Cooke hat die Zugehörigkeit der Kristalle der Verbindung zum rhombischen System (abgestumpfte Bipyramide) bestimmt.

Übersteigt der Antimongehalt 79 %, so sieht man schon bei sehr schwacher Vergröfserung hellglänzende, vierseitig begrenzte Durchschnittsflächen der Kristalle von Antimon, umgeben von dem Eutektischen *F*. Ein Schliff der Legierung mit 10 % Zink, der dieses zeigt, ist in Figur 7, 30 mal vergröfsert abgebildet.

Die Verschiedenheit der körnigen Struktur der eutektischen Gemenge von den Zusammensetzungen *D* und *F* ist schon bei 100facher Vergröfserung zu erkennen, bei *B* mufs man eine bedeutend stärkere Vergröfserung anwenden.

Das Vorhandensein der von Cooke zuerst aufgefundenen Verbindungen Zn_3Sb_2 und ZnSb wird also sowohl durch das Zustandsdiagramm als auch durch die mikroskopische Untersuchung der Schliffe bestätigt. Die Verbindung Zn_3Sb_2 würde auch aus der Schmelzkurve von Roland-Gosselin zu entnehmen sein. Dagegen darf man wohl behaupten, dafs die andere Verbindung mit etwa 85 % Zink und die von Herschkowitsch angegebene Verbindung $ZnSb_2$ nicht existieren können.

Herrn Professor Tammann sage ich für seinen mir stets bereitwilligst gewährten Beistand meinen besten Dank.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1904.



Über die Löslichkeit des Lithiumkarbonats in Alkalisalzlösungen.

Von

Gustav Geffcken.

Mit 1 Figur im Text.

Schon lange ist es bekannt, dafs $Li_2\ CO_3$, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist, sich in Alkalisalzlösungen erheblich leichter löst. Eine schon bei qualitativen Versuchen besonders in die Augen fallende Erhöhung der Löslichkeit bewirken die NH_4-Salze.[1] Um nun eine Vorstellung von der Gröfse dieser Löslichkeitsverhältnisse zu gewinnen, deren Kenntnis namentlich für die analytische Chemie von Wichtigkeit ist, habe ich auf Anregung von Herrn Dr. Böttger, dem ich auch für seine liebenswürdige Unterstützung zu Dank verpflichtet bin, die Löslichkeit von $Li_2\ CO_3$ in verschiedenen Salzlösungen näher studiert.

Das für diese Versuche verwendete $Li_2\ CO_3$ wurde von Merck bezogen. Seine Reinheit wurde sowohl qualitativ als auch quantitativ durch absorptiometrische Bestimmung des CO_2-Gehalts und durch Zitration mit $^1/_{10}$ n. HCl (mit Na_2CO_3 und K_2CO_3 eingestellt) festgestellt.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der gewöhnlichen Weise ausgeführt[2]. Die Flaschen mit der Lösung und dem Li_2CO_3 rotierten in einem Thermostaten von 25°. Zu widerholtem Malen wurde auch das Gleichgewicht von der anderen Seite her eingestellt, indem die Lösung zunächst bei Zimmertemperatur übersättigt und dann erst in den Thermostaten gebracht wurde. (Der Temperatur-

[1] Vergl. Böttger, Grundrifs der qual. Analyse, S. 241.

[2] Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch, S. 279.

koeffizient der Löslichkeit ist negativ). Die Analyse geschah durch Titration mit $^1/_{10}$ n. HCl unter Zusatz von Methylorange. Stets wurden zwei Flaschen mit derselben Lösung angesetzt, und erst, wenn beide Parallelversuche dasselbe Endergebnis hatten, wurde die Bestimmung als gelungen angesehen.

Für die Löslichkeit in Wasser wurden folgende Werte erhalten:

0.3413
0.3418
0.3416

Mittel: 0.3415 äqu. normal

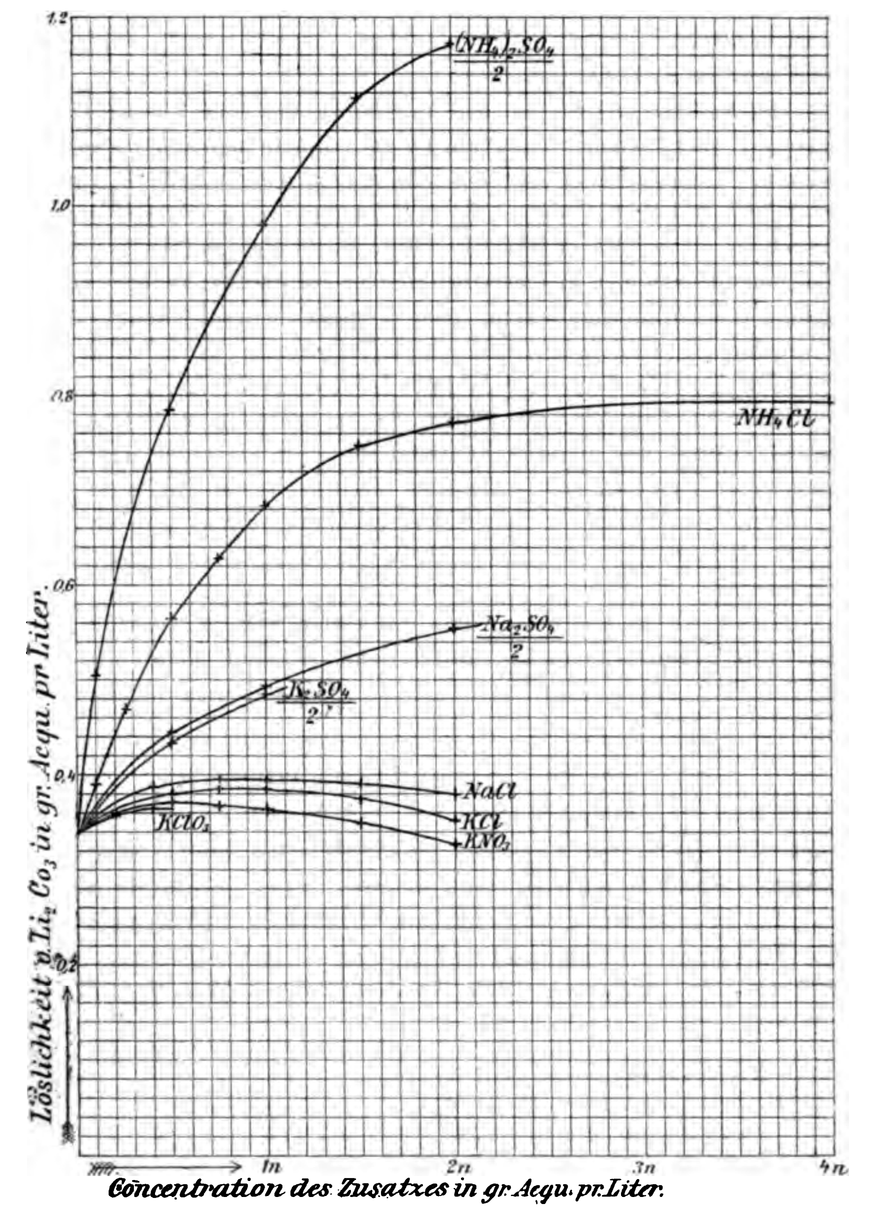
Die Löslichkeit in Salzlösungen hat folgende Werte:

Zusatz in g-Äqu. pro Lit.	KNO_3	KCl	NaCl	$\frac{K_2SO_4}{2}$	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	NH_4Cl	$\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$
0.1		0.3558	0.3569			0.3902	
0.25	0.3647	0.3590	0.3691	0.4028		0.4677	0.5059
0.5	0.3688	0.3782	0.3867	0.4356	0.4411	0.5659	0.7863
0.75	0.3676	0.3832	0.3956			0.6270	
1.00	0.3656	0.3835	0.3946	0.4860	0.4926	0.6810	0.9804
1.50	0.3490	0.3781	0.3901			0.7463	1.109
2.00	0.3268	0.3558	0.3776		0.5534	0.7789	1.174
4.00						0.7881	
	$KClO_3$						
0.1	0.3500						
0.2	0.3570						
0.4	0.3616						

Die vorliegenden Daten (s. Figur) lassen erkennen, dafs die verschiedenen Alkalisalze annähernd in gleichem Grade die Löslichkeit des Li_2CO_3 erhöhen im Gegensatz zu den viel stärker wirkenden NH_4-Salzen. Nun ist ohne weiteres ersichtlich, dafs jedes Salz in der Lösung eines anderen nicht gleichionigen Salzes leichter löslich sein mufs als in reinem Wasser. Denn einerseits bleibt die aktive Masse des festen Bodenkörpers konstant und, da diese im Gleichgewicht steht mit dem undissozierten Anteil des Salzes in der Lösung, mufs auch der letztere konstant bleiben[1]. Andererseits steht der undissoziierte Anteil des Salzes im Gleichgewicht mit

[1] van't Hoff, *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 482. — Nernst, *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 372.

den betreffenden Ionen; die Ionen verschwinden aber teilweise durch die Bildung der aus ihnen entstehenden Salze, und damit sie



sich in entsprechendem Maſse nachbilden können, muſs mehr von dem festen Bodenkörper in Lösung gehen. Für den Fall zweier

binärer Salze läfst sich diese Gesetzmäfsigkeit einfach entwickeln.[1] Der vorliegende Fall läfst dieses jedoch leider nicht zu, da man bei einem Salz einer zweibasischen Säure die stufenweise Dissoziation berücksichtigen mufs; hier tritt noch durch die Hydrolyse eine weitere Komplikation hinzu.

Bei den NH_4-Salzen hat man es offenbar mit einer Übereinanderlagerung verschiedener Einflüsse zu tun, die in derselben Richtung wirken. Denn aus den Untersuchungen von ABEGG und H. RIESENFELD[2] ist es bekannt, dafs NH_3 in Lösungen von Li-Salzen leichter löslich ist als in reinem Wasser, während die übrigen Alkalisalze die Löslichkeit desselben in Übereinstimmung mit den bei anderen Gasen gemachten Erfahrungen mehr oder weniger herabdrücken.[3] Diese Tatsache ist wohl mit ABEGG und RIESENFELD dahin zu deuten, dafs NH_3 mit Li Komplexe bildet. Infolge der Hydrolyse wird im vorliegenden Fall NH_3 aus seinen Salzen teilweise in Freiheit gesetzt, so dafs hier dieselbe Reaktion wie dort eintreten mufs. Es läge natürlich nahe, den auf diesen Verbrauch von Li-Ion zurückzuführenden Anteil der Löslichkeitserhöhung direkt zu ermitteln durch Bestimmung der Löslichkeit des Li_2CO_3 in verdünntem Ammoniak.

Doch ist zu beachten, dafs noch eine weitere Reaktion, die Barbamatbildung hinzutritt, so dafs jener Einflufs nicht eindeutig hervortreten würde. Durch NH_3 bezw. NH_4-Ion wird nämlich das Gleichgewicht:[4]

$$CO_3'' + 2\ NH_4 \rightleftarrows NH_2COO + NH_4 + H_2O$$

nach der Seite des Karbamat-Ions verschoben und entsprechend diesem Verbrauch von CO_3'' mufs weiteres Li_2CO_3 in Lösung gehen.[5]

Um zu entscheiden, ob die stärkere Wirkung der Sulfate etwa auf der Bildung eines undissoziierten Doppelsalzes in der Lösung zurückzuführen sei, untersuchte ich die Leitfähigkeit von $^1/_2$ n. K_2SO_4

---

[1] NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 267.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1904), 84.

[3] Vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 287.

[4] DRECHSEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **16**, 180.

[5] Vielleicht könnte man durch Bestimmung der Löslichkeit von Li_3PO_4 in NH_4-Salzlösungen einen Anhalt für die Gröfse der Löslichkeitserhöhung infolge der Komplexbildung erhalten. Versuche in dieser Richtung sind jedoch aus äufseren Gründen nicht zur Ausführung gelangt.

($^1/_2$ Mol im Liter) von $^1/_2$ n. Li_2SO_4 und die eines Gemisches gleicher Teile beider Lösungen:

Spez. Leitf. v. $^1/_2$ n. Li_2SO_4 = 0.02997 } Mittel: 0.03763
Spez. Leitf. v. $^1/_2$ n. K_2SO_4 = 0.04529 }
Spez. Leitf. des Gemisches = 0.03715

Von denselben Lösungen wurden auch die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt; es ergaben sich folgende Werte:

0.5 Mol Li_2SO_4 in 1 Liter Gefrierpunktserniedrigung 1.122° } Mittel:
0.5 Mol K_6SO_4 in 1 Liter „ 1.034° } 1.078°
0.25 Mol Li_2SO_4 }
0.25 Mol K_2SO_4 } in 1 Liter Gefrierpunktserniedrigung 1.067°

Nach diesen Versuchen scheint sich also ein undissoziiertes Doppelsalz nicht in erheblicher Menge zu bilden. Vielmehr ist die in Lösungen von Sulfaten beobachtete gröſsere Löslichkeit darauf zurückzuführen, daſs sich bei zwei ternären Salzen gröſsere Mengen undissoziierter Salze bilden. Das Verhalten der übrigen Salze steht im Einklang mit den bei der Beeinflussung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten durch Salze gemachten Erfahrungen.[1] Während die Theorie hier nur eine Erhöhung der Löslichkeit voraussehen läſst, geht die Löslichkeit von Li_2CO_3 in NaCl-, KCl-, KNO_3- und $KClO_3$-Lösungen mit wachsender Konzentration des Zusatzes durch ein Maximum. Da diese Erscheinung jedoch vom Verf. an anderer Stelle[2] ausführlich erörtert wurde, sei hier nur darauf verwiesen.

Für die Praxis läſst sich also aus dem vorliegenden entnehmen, daſs man bei der Abscheidung des Li als Karbonat besonders die Anwesenheit von NH_4-Salzen und möglichst auch von anderen Salzen schwacher (zweibasischer) Säuren zu vermeiden hat.

[1] Rothmund, *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 401.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 257.

Leipzig, Physikalisch-chem. Institut d. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1904.

Über die Erden des Monazits.

Von

W. Feit und K. Przibylla.

Vor etwa einem Jahre veröffentlichten Muthmann und Weiss[1] eine Arbeit über die Erden der Cergruppe. Leider gelangte dieselbe erst vor wenigen Wochen in unseren Besitz, nachdem uns ein Referat in der chem. Zeitschrift[2] darüber belehrt hatte, dafs Muthmann und Weiss die Trennung der Monaziterden nach demselben Verfahren durchgeführt haben, das von uns zum gleichen Zwecke seit zwei Jahren benutzt wurde; es ist dies die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in neutraler bezw. ganz schwach alkalischer Lösung; die Methode von Demarçay und Drossbach. Demarçay arbeitete bekanntlich in stark saurer Lösung und benutzte seine Methode hauptsächlich zur Trennung der Elemente Samarium, Europium und Gadolinium voneinander und vom Neodym, während er sich von einer Anwendung des Verfahrens zur Trennung von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym keinen Vorteil vor der Ammoniumnitratmethode versprach.

Uns standen ca. 30 kg Abfallerden von der Thoriumfabrikation zur Verfügung, die wir in der genannten Weise verarbeitet haben, und müssen wir die Resultate von Muthmann und Weiss im wesentlichen vollkommen bestätigen. Da unsere Arbeiten jedoch in einigen Punkten die Untersuchung von Muthmann und Weiss zu ergänzen geeignet sind, so erschien es uns nicht ganz überflüssig, unsere Resultate bekannt zu geben.

Im Prinzipe unterscheidet sich unsere Arbeitsweise von dem bisher allgemein üblichen Gange dadurch, dafs wir von einer vor-

---

[1] *Ann.* **331**, 1.

[2] *Chem. Zeitschr.* **3**, 701.

läufigen Abscheidung des Cers ganz absahen. Einmal ist das Ausfällen des Cers eine lästige Sache, andrerseits erreichten wir gerade durch die Anwesenheit der sehr beträchtlichen Mengen von Cer, dessen Magnesiumnitratdoppelsalz sich nach unseren Wahrnehmungen zwischen dem des Lanthans und dem des Praseodyms abscheidet, den grofsen Vorteil, dafs die Trennungen viel leichter und vor allem viel vollständiger gelangen, wie uns durch einen Versuch mit fast von Cer befreitem Material bestätigt wurde. Eine Abscheidung des Cers wurde infolgedessen erst dann nötig, wenn die betreffenden Elemente, vom Cer abgesehen, völlig rein waren.

Sollte jedoch der Gehalt eines Materials an Cer, wie es ja wohl häufig der Fall sein dürfte, ganz aufserordentlich überwiegen, so kann man einen Teil desselben mit Permanganat, aber unter Anwendung von Magnesia zur Abstumpfung der frei werdenden Säure, entfernen. Man hat dann zugleich den Vorteil, einen Teil des erforderlichen Magnesiumnitrats in der Lösung zu haben und die Anwesenheit anderer Nitrate zu vermeiden.

Im übrigen ist das Ceromagnesiumnitrat so schwerlöslich, dafs es schon fast völlig auskristallisiert ist, sobald der gröfste Teil des Praseodyms entfernt ist.

Um zu zeigen wie schnell der Cergehalt in den Fraktionen zurückgeht, wurden die Kristallisationen einer Fraktionsreihe nach der Methode von BRAUNER auf ihren Cergehalt untersucht.

Dabei ergaben sich folgende Zahlen:

1.	Fraktion	11.8 %	Ce_2O_3
2.	"	11.1 "	Ce_2O_3
3.	"	11.2 "	Ce_2O_3
4.	"	10.9 "	Ce_2O_3
5.	"	9.3 "	Ce_2O_3
6.	"	8.2 "	Ce_2O_3
7.	"	5.5 "	Ce_2O_3
8.	"	2.7 "	Ce_2O_3
9.	"	1.6 "	Ce_2O_3
10.	"	1.0 "	Ce_2O_3
11.	"	0.8 "	Ce_2O_3
12.	"	0.4 "	Ce_2O_3
13.	"	0.1 "	Ce_2O_3

In ähnlicher Weise wie MUTHMANN und WEISS, jedoch modifiziert durch die Gegenwart von sehr viel Cer, erhielten wir folgende Fraktionen:

1. Sehr viel Lanthan, viel Cer, Spur Praseodym.

2. Viel Lanthan, viel Cer, wenig Praseodym, Spur Neodym.

3. Wenig Lanthan, viel Cer, viel Praseodym, wenig Neodym.

4. Spur Cer, wenig Praseodym, viel Neodym, wenig Samarium, Spur der übrigen Erden.

5. Sehr wenig Neodym, viel Samarium, viel Gadolinium und sonstige Erden.

Nachdem aus der ersten Fraktion durch fortgesetztes Kristallisieren das Praseodym entfernt und mit Permanganat das Cer abgeschieden war, wurde das Lanthan mit Oxalsäure ausgefällt, das Oxalat in Oxyd umgewandelt, in Salpetersäure gelöst und nochmals als Oxalat gefällt. Hierdurch wird eine völlige Trennung des Lanthans von Magnesium, Alkalien und Spuren von Mangan bewirkt. Calcium ist, wenn die Oxalsäure rein war, auch im Lanthan nicht enthalten, da das Calcium durch den Krystallisationsprozefs leicht völlig entfernt wird. Die Abscheidung des Cers geschah in der Weise, dafs zu der Flüssigkeit zunächst ein kleiner Überschufs der durch Titration nach der Braunerschen Methode vorher als nötig ermittelten Menge von Permanganat gegeben, dann zum Sieden erhitzt und jetzt allmählich die erforderliche Menge von stark verdünnter Natronlauge unter beständigem Sieden und Umrühren zugefügt wurde. Das Filtrat mufs nach erfolgter Fällung durch Permanganat noch rot gefärbt sein bei neutraler Reaktion. Auf diese Weise erhält man das Gemenge von Cerioxyd und Mangansuperoxyd in einer Form, in der es sich ganz vorzüglich absaugen und auswaschen läfst.

Handelt es sich darum, aus derselben Fraktion, noch besser aus der zweiten, das Cer als solches zu gewinnen, so fällten wir dasselbe unter Vermeidung eines Überschusses der Reagentien aus, lösten den Niederschlag nach dem Auswaschen unter Zusatz von etwas Alkohol oder Oxalsäure in Salzsäure auf und fällten dann die Lösung nochmals mit Permanganat, doch mit der Vorsicht, dafs nur 90% der erforderlichen Menge an Permanganat und alsdann 90% der für diese Permanganatmenge nötigen Natronlauge angewandt wurden. Dieser Niederschlag läfst sich, der nicht vollkommenen Fällung wegen, nicht so gut auswaschen. Er wird in Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt; war die salzsaure Lösung stark sauer, so enthält das Oxalat nur Spuren von Mangan. Zur völligen Reinigung kann man das Oxalat in Salpetersäure lösen und nochmals mit Oxalsäure fällen. Oder man digeriert das Oxalat mit

Kalilauge, löst das Hydrat nach dem Auswaschen in Salzsäure und fällt mit Oxalsäure. Der erstere Weg ist jedoch vorzuziehen, da im letzteren Falle leicht Kalium mit niedergerissen wird.

Aus der dritten Fraktion wird durch den relativ grofsen Cergehalt das Lanthan ziemlich schnell vom Praseodym weggedrängt, andererseits bleibt das Neodymdoppelsalz, welches noch löslicher ist als das des Cers, in den Laugen, welche dann der nächsten Hauptfraktion zugeteilt werden. Die völlige Trennung des Neodyms vom Praseodym beansprucht längere Zeit; setzt man aber der löslichsten Fraktion von Zeit zu Zeit eine kleine Menge des reinen, von Lanthan freien, Cerodoppelnitrats zu, so durchwandert dieses die Kristallisationen bis zum anderen Ende der Reihe und nimmt ein lanthanhaltiges Praseodym mit, während es das Neodym in Lösung läfst, so dafs das Lanthan zuletzt fast völlig eliminiert wird, wobei zugleich das Neodym so vollständig verschwindet, dafs die gesättigte Lösung des Doppelsalzes in 5 cm dicker Schicht keine Spur mehr der im Grün liegenden Neodymbanden erkennen läfst. Zur Entfernung der letzten Spuren von Lanthan lösten wir das nach dem Fortschaffen des Cers und Glühen des Oxalats erhaltene Praseodymsuperoxyd in Salpetersäure und liefsen die Nitrate fraktioniert kristallisieren. Das Praseodymnitrat krystallisiert sehr leicht und ist viel schwerer löfslich als das Lanthannitrat. Man mufs sich hüten, die Lösung zu weit einzudampfen; es kann sonst der Fall eintreten, dafs die Lösung weniger Wasser enthält als zur Bildung der kristallisierten, wasserhaltigen Nitrate nötig ist. Man erhält dann eine Kristallisation erst durch Zusatz von wenig Wasser. Wir halten diese Art der Entfernung des Lanthans für bequemer als das Fraktionieren der Oxalate aus salpetersaurer Lösung.

Wir befinden uns hier im Widerspruche mit den Angaben von Benedicks[1], welcher behauptet, dafs die Nitrate von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym nicht oder nur mit Schwierigkeit aus konzentrierter Salpetersäure kristallisieren. Vielleicht hat Benedicks seine Lösungen zu weit eingedampft; jedenfalls müssen wir behaupten, dafs Praseodymnitrat sowohl wie Neodymnitrat ausgezeichnet selbst aus sehr schwach saurer Lösung kristallisieren.

Beim Verglühen gibt Praseodymoxalat ein völlig schwarzes Superoxd, während schon sehr geringe Lanthanmengen einen bräun-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **22**, 397.

lichen Stich hervorrufen. Ein derartiges, nicht völlig schwarzes Material liefert nach ein oder zwei Nitratkristallisationen ein Salz, das völlig schwarzes Superoxyd gibt; dasselbe enthält nach unserer Analyse 2.9 bis 3.1 $^0/_0$ disponiblen Sauerstoff, wie schon Brauner fand und wie neuerdings von Meyer[1] bestätigt wird.

Die vierte, hauptsächlich das Neodym enthaltende Fraktion, wurde durch eine grofse Anzahl von Kristallisationen leicht völlig von Samarium, aber nicht gänzlich von Praseodym befreit. Das Oxyd besafs zwar die ihm oft zugeschriebene graublaue Farbe, zeigte jedoch, wenn auch nur ganz gering, die Banden bei $\lambda = 481$ und 444, letztere nur in sehr dicker Schicht. Wir setzten daher das Kristallisieren fort und so gelang es uns, allerdings erst dann, nachdem wir das im Laufe dieser Operationen schon völlig cerfrei gewordene Doppelsalz mit neuen Mengen von Ceromagnesiumnitrat, die auch hier wieder den löslichsten Anteilen zugegeben wurden, eine Weile fraktioniert hatten, das Praseodym völlig zu entfernen. Nach Elimination der geringen Cermengen, wurde das Neodym zweimal als Oxalat gefällt. Das daraus gewonnene Neodymoxyd war rein hellblau mit violettem Schimmer.

Wir bemerken an dieser Stelle noch, dafs, während die blaue Praseodymbande bei $\lambda = 444$ in unserem Neodymmateriale völlig fehlt, es uns nicht gelungen ist, bei $\lambda = 481$ ein feines Streifchen zu entfernen, das allerdings nur bei schwacher Dispersion gut sichtbar ist; da dieser Streifen auch noch in den leichter löslichen, schon stark samariumhaltigen Fraktionen, sichtbar ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs er dem Neodym angehört und hier eine Koinzidenz vorliegt, die sich bei gröfserer Dispersion als ein sehr nahes Zusammenfallen erweisen dürfte; denselben Fall haben wir schon bei der Bande $\lambda = 469$. Im übrigen sehen wir die Spektren des Neodyms und Praseodyms genau so, wie sie Auer von Welsbach in seiner letzten Publikation gezeichnet hat.[2] Irgend welche Anzeichen für die Zerlegbarkeit von Praseodym oder Neodym konnten wir nicht auffinden und glauben wir, dafs die hier von einzelnen Autoren geäufserten Zweifel unbegründet sind. Vielleicht hat der Umstand, dafs Auer v. Welsbach[3] in seiner ersten Mitteilung es unterlassen hat, die im Blau liegenden Neodymbanden

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 41, 116.
[2] *Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien*, Band 112.
[3] *Monatsh. f. Chem.* 6, 477.

in seinen Zeichnungen anzuführen, nicht unwesentlich zur Entstehung dieser Annahmen beigetragen.

Die fünfte Fraktion wurde von uns in anderer Weise verarbeitet, als von MUTHMANN und WEISS. Wir faſsten als fünfte Fraktion alle die gelb gefärbten Endlösungen zusammen, die aus der vorigen Fraktion abgeschieden werden konnten. Dieselben waren frei von Praseodym und Cer, also auch von Lanthan; sie zeigten schwach die Neodymbanden, intensiv die des Samariums und schwach die des Erbiums und Holmiums. Sie wurden zunächst in der alten Weise weiter kristallisiert, wobei nach fünfmaligem Eindampfen der Endlösung das Neodym bis auf minimale Spuren entfernt war. Die so erhaltene Endlösung wurde eliminiert und der übrige Teil weiter fraktioniert. Die nächste Reihe zeigte eine Endlösung, in der die Gegenwart des Neodyms noch etwas schwieriger zu erkennen war, und nach ihrer Entfernung war in der Endlösung der nächsten Reihe das Neodym völlig verschwunden. Diese Erscheinung, daſs die Endlösungen statt reicher immer ärmer an Neodym wurden, erklärten wir uns dadurch, daſs die in den letzten Endlösungen angesammelten Yttrium-, Erbium- und Holmiumverbindungen, welche Doppelsalze mit Magnesiumnitrat nicht oder nur sehr schwierig zu bilden vermögen, (DEMARÇAY nimmt an, daſs die Bildung dieser Doppelsalze höchstens bis zum Holmium ginge) das Kristallisationsvermögen derartig nachteilig beeinflussen, daſs die Trennungen erst nach Elimination des gröſsten Teils dieser Elemente wieder vollständiger werden. In der Tat konnten wir jetzt eine ganze Anzahl von Endlösungen absondern, die keine Spur von Neodym enthielten, bis schlieſslich, nachdem fast das ganze Material der Fraktion verarbeitet war, das Neodym in den Endlösungen, und zwar anfangs ganz schwach, dann sehr schnell zunehmend, erschien. Wir glauben behaupten zu dürfen, daſs die Trennung des Samariums vom Neodym mit Hilfe der Magnesiumdoppelnitrate bei Abwesenheit gröſserer Mengen von leichter löslichen Erden die eleganteste und leichteste aller im Bereiche der seltenen Erden vorkommenden ist, wenn man von Cer absieht.

Die Atomgewichte der Erden in den Endlösungen waren der Reihe nach 120—128—135—142—144—146—149—150—150.5—150.2—152—152—150—149.5. Aus diesen Zahlen geht hervor, daſs die das Yttrium enthaltenden Erden in den ersten Endlösungen schnell abgesondert werden; die Atomgewichte steigen schnell infolge des wachsenden Gehaltes an Samarium und Gadolinium,

um dann durch Beimengung von Neodym wieder schnell zu fallen. Die Farbe der aus den Endlösungen resultierenden Oxyde war anfangs intensiv gelb, dann nahm die gelbe Farbe ab, und schliefslich erhielten wir fast farblose Erden mit schwach gelbem Stich, welche aus fast reinem Samarium bestanden. Mit dem Erscheinen des Neodyms wurde die Farbe mehr und mehr blau.

Durch fortgesetztes Kristallisieren liefsen sich die gelben Erden fast völlig entfernen, da das die gelbe Farbe bedingende Element (Terbium) unter gewöhnlichen Umständen nach unseren Erfahrungen kein Magnesiumdoppelnitrat bildet. Wir müssen hier die Beobachtungen Demarçays und Muthmanns bestätigen, dafs schon das Samariummagnesiumnitrat gelegentlich schwierig kristallisiert. Auch wir konnten diese Schwierigkeit leicht überwinden durch Impfen der noch warmen Flüssigkeit mit einigen kleinen Kriställchen des festen Salzes. Je reiner übrigens das Samarium wurde, d. h. je weniger Gadolinium (und Europium) es enthielt, desto leichter kristallisierte es; vornehmlich, wenn die Lösungen nicht allzu konzentriert zur Kristallisation gebracht wurden. Aus der Tatsache, dafs die Lösungen, welche nur mit gröfster Schwierigkeit Kristalle der Doppelsalze gaben, nur sehr wenig Erbium, andererseits aber auch noch beträchtliche Mengen von Samarium enthielten; ferner daraus, dafs ihr Atomgewicht auch nach Elimination des gröfsten Teils des vorhandenen Yttriums 155 nicht überstieg, schlossen wir auf die Richtigkeit der Angaben Demarçays, dafs die Reihenfolge der Abscheidung der Doppelnitrate folgende ist: Neodym, Samarium, (Europium), Gadolinium. Muthmann und Weiss setzen das Erbium vor das Gadolinium. Das Gadolinium, mit dessen Befreiung von den übrigen Erden wir uns noch nicht intensiv beschäftigten, scheint nach unseren Beobachtungen das letzte Element in der Reihe zu sein, das noch, wenn auch schwierig, in neutraler Lösung ein Doppelsalz mit Magnesiumnitrat zu bilden vermag.

Diejenigen Doppelnitratfraktionen, die völlig frei von Neodym waren, nach der leichter löslichen Seite hin aber noch wenig gelb gefärbte Oxyde lieferten, bei fast völlig fehlendem Erbiumspektrum, also im grofsen ganzen aus Samarium (Europium) und Gadolinium bestanden, wurden nun für sich weiter fraktioniert. Nach einer Weile wurde der am schwersten lösliche Teil, etwa ein Fünftel der ganzen Menge, herausgenommen und durch 35 Kristallisationen in 6 Fraktionen geteilt. Dieselben unterschieden sich weder im Spek-

trum, noch in der Farbe, noch auch im Atomgewicht. Wir faſsten sie deshalb als reines Samariumdoppelsalz auf. Die Kristalle, von blaſs topasgelber Farbe, lieferten ein Oxalat von ähnlicher Nüance und das nach dem Glühen erhaltene Oxyd war weiſs mit gelben Stich. Die Menge des Samariumoxyds, das so aus dem fünften Teile der von den Erden, die keine Magnesiumdoppelnitrate mehr lieferten, befreiten Doppelsalze erhalten wurde, betrug 75 g. Das Spektrum des Samariums sehen wir wie Demarçay, doch mit einer kleinen Variation. Die schwache Bande $\lambda = 489$ die Lecoq angibt, ist auch bei uns sichtbar, während Demarçay dieselbe fortläſst. Ferner fehlt bei Demarçay wie auch bei Muthmann und Weiss die von Soret und Thalén erwähnte Bande im äuſsersten Violett bei $\lambda = 409$ beginnend. Diese Bande war uns gerade noch sichtbar, allerdings wohl nur dadurch, daſs wir als Lichtquelle eine Liliputbogenlampe benutzten, die eine ausgezeichnete Beobachtung der Absorptionsspektren ermöglicht.

Der Rest der Doppelsalze wurde vorläufig aufbewahrt, während die erwähnten unkristallisierbaren Mutterlaugen, mit Oxalsäure ausgefällt, nach dem Glühen 770 g Oxyde lieferten, die zur Gewinnung des darin noch in groſser Menge vorhandenen Samariums und Gadoliniums, sowie zur Abscheidung des Yttrium-, Erbium-, Holmium- und Terbium-Materials weiter verarbeitet wurden. Demarçay empfahl zuerst[1] die von uns bei der Trennung des Lanthans vom Praseodym oben erwähnte Methode der Kristallisation der einfachen Nitrate in starker Salpetersäure, und zwar speziell zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde später von Benedicks[2] für denselben Zweck bestätigt, sowie auch als geeignet zur Trennung von Gadolinium und Yttrium gefunden; auch Marc benutzt sie zur Reinigung des Yttriums vom Gadolinium. Demarçay erwähnt auch schon, daſs Anwesenheit groſser Mengen von Yttrium die Trennung der Erden als Magnesiumdoppelnitrate schwierig macht, und schlägt vor, das Yttrium durch Kristallisation der Nitrate zu entfernen. Nach ihm bildet das Lanthan das am leichtesten lösliche Nitrat, die Löslichkeit vermindert sich schnell mit wachsendem Atomgewicht, erreicht ein Minimum für das Gadolinium und wächst dann zuerst langsam, dann schneller zum Ytterbium. Wir können diese Beobachtung

---

[1] *Compt. rend.* 122, 728; 130, 1019.
[2] *Z. anorg. Chem.* 22, 396.

Demarçays bestätigen, sind jedoch der Ansicht, dafs das Yttrium das am leichtesten lösliche Nitrat bildet, also noch hinter dem Ytterbium seinen Platz haben mufs. Es geht dies auch aus der Bemerkung Demarçays hervor, dafs die Methode der Nitratkristallisation gut geeignet sei, ein Gemisch von Yttrium und den Erden mit hohem Atomgewicht zu trennen.

Es sei hier darauf hingewiesen, dafs man dieser Fraktionierung kein lanthanhaltiges Material unterwerfen darf, da auch dieses Element ein sehr lösliches Nitrat bildet und die Schwierigkeit, die es macht, seine Gegenwart zu erkennen, zu sehr unangenehmen Täuschungen Veranlassung geben kann. Lanthan mufs also vorher durch Kristallisation als Magnesiumdoppelnitrat, oder wenn dies aus irgend einem Grunde nicht praktisch, durch eine der Methoden, die auf der Verschiedenheit der Basizität beruhen, entfernt werden. Auf die grofse Ähnlichkeit in den Eigenschaften von Yttrium und Lanthan macht auch Brauner aufmerksam. Wie die Gegenwart des Lathans ist auch die des Cers, Praseodyms und Neodyms bei der Nitratkristallisation möglichst zu vermeiden; das Vorhandensein dieser Elemente ist zwar leicht zu entdecken, sie wirken aber störend, weil ihre Nitrate in ihrer Löslichkeit denen des Terbiums, Holmiums und Erbiums ähnlich sind.

Das dieser Operation von uns unterworfene Material, wie schon erwähnt im Gewichte von ca. 770 g Oxyden, war nun völlig frei von Lanthan, Cer und Praseodym, enthielt sehr wenig Neodym, viel Samarium und Gadolinium und im übrigen den gesamten Gehalt des Ausgangsmaterials an Terbium, Holmium, Erbium, Ytterbium und Yttrium. Das Atomgewicht des Materials war ca. 130. Die Oxyde wurden in einem ganz geringen Überschufs von Salpetersäure gelöst und der Kristallisation überlassen. Der weitere Gang des Fraktionierens war der übliche, nur wurde jede Kristallisation noch warm mit einem Kriställchen der nächstliegenden Fraktion geimpft. Ein irgend gröfserer Überschufs von Salpetersäure ist nicht erforderlich und macht nur die nötigen Operationen recht unangenehm. Die Nitrate bilden sehr leicht übersättigte Lösungen; impft man sie erst nach dem Abkühlen, so resultiert nur ein Kristallbrei, von dem die Mutterlauge nicht zu trennen ist. Nach 57 Kristallisationen enthielt die Endlösung, d. h. jene Mutterlauge, die über der leichter löslichen Kristallisation stand, Oxyde mit dem Atomgewicht 109. Sie enthielten neben einer geringen Menge Calcium auch den gesamten geringen Thoriumgehalt des Ausgangs-

materials und wurden bei Seite gestellt. Nach 70 Kristallisationen hatten die Kristalle der ersten, am schwersten löslichen Fraktion ein Atomgewicht von 154, auch diese wurden dem Prozefs entzogen. Nach 81 Kristallisationen wurden wieder einerseits Kristalle mit dem Atomgewicht 155, ferner eine Endlösung mit dem Atomgew. 109 eliminiert und so fort. Nach 153 Kristallisationen waren 10 erste Kristallisationen und 11 Endlösungen fortgestellt. Die Atomgewichte der Kristalle waren in der Reihenfolge der Absonderung: 154 — 155 — 155 — 154.7 — ? — 150 — 142 — ? — ? — 118.5; die der Lösungen: 109 — 109 — 106 — 103 — 101 — 103 — 103 — 104 — 105.6 — ? — 109. Diese Zahlen sind eine neue Bestätigung der bekannten Tatsache, dafs die Trennungen mit der Zahl der Operationen an Wirksamkeit zunehmen. Die Kristallisationen zeigten die Absorptionsstreifen des Neodyms und Samariums anfangs sehr stark, dann immer mehr abnehmend unter gleichzeitiger Zunahme der Streifen des Holmiums und Erbiums. Die Endlösungen wiesen zu Anfang nur Erbium- und Holmiumbanden auf, deren Intensität allmählich abnahm, während sich die des Samariums und Spuren von Neodym hinzugesellten. Sie wurden als Yttrium- und Erbiummaterial aufgehoben. Ihre Oxyde waren Anfangs nur sehr schwach gelblich, und nahm ihre Färbung allmählich zu, während die Oxyde der Kristallisationen stark gelb gefärbt waren. Diese letzteren wurden nun für sich einer fortgesetzten Nitratkristallisation unterworfen und zwar mit Elimination der Kristallisationen und Endlösungen, wie oben beschrieben. Nach 115 weiteren Kristallisationen bestanden die am schwersten löslichen Fraktionen aus den Nitraten von 390 g bräunlichgelben Oxyden mit dem Atomgewicht von 150—154. (Die Endlösungen wurden als Erbium- und Holmiummaterial aufgehoben). Die Kristallisationen wurden jetzt nach Hinzufügung der berechneten Menge von Magnesiumnitrat abermals der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate unterworfen.

Die Lösung zeigte im wesentlichen die Absorptionsbanden des Samariums, daneben die des Neodyms und schwach die des Erbiums und Holmiums. Durch 171 Kristallisationen wurde zunächst und zwar sehr schnell das Neodym abgetrennt, sodann eine Anzahl von Neodym freien, im wesentlichen aus Samarium bestehenden Fraktionen erhalten, während der gesamte Gehalt an Yttrium, Erbium, Holmium und Terbium und ein grofser Teil des Gadoliniums in den letzten unkristallisierbaren Laugen verblieb. Dement-

sprechend waren die Oxyde der ersten Fraktionen hellblau gefärbt, die folgenden gelblichweifs und die letzten stark bräunlichgelb. Die letzteren, aus den unkristallisierbaren Laugen vollständig ausgefällt, wurden als Gadolinium- und Terbiummaterial gesondert verarbeitet. Die neodymfreien Fraktionen wurden den Samariumdoppelsalzen, die, wie oben beschrieben, erhalten wurden, hinzugefügt. Die Gesamtmenge des vorhandenen, aus fast reinem Samariumsalz bestehenden Materials, betrug jetzt ungefähr 450 g Sm_2O_3.

So haben wir in der beschriebenen Weise Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium in reiner Form aus dem Rohmaterial abgeschieden, während die Verarbeitung der abgeschiedenen Yttrium-, Erbium-, Holmium-, Terbium- und Gadoliniummaterialien in Angriff genommen ist.

Zur Kontrolle der Fraktionsarbeiten wurden von uns die folgenden Hilfsmittel benutzt. Die Bestimmung des Cers geschah stets nach der Methode von Brauner mit Permanganat. Der disponible Sauerstoff (beim Praseodym und Terbium) wurde jodometrisch (ohne Destillation) bestimmt. Unerläfslich war selbstverständlich eine stete Überwachung der Arbeit durch das Spektroskop und endlich liefsen wir uns durch zahlreiche Atomgewichtsbestimmungen leiten. Die letzteren, von denen wir mehrere Hundert ausgeführt haben, sind gar nicht zu umgehen. Da uns aber die alte bewährte Bunsensche Methode der Überführung von Oxyd in Sulfat zu zeitraubend war, so suchten wir nach einer einfacheren Methode und fanden dieselbe in der Auflösung einer gewogenen Menge Oxyd in einer genau gemessenen Menge *n*/2 Schwefelsäure und Zurücktitrieren mittels Natronlauge unter Benutzung von Methylorange bezw. Äthylorange als Indikator. Wir arbeiten nach dieser Methode seit zwei Jahren und können dieselbe als aufserordentlich bequem und als für die Zwecke der Kontrolle genügend genau empfehlen. Es sei gleich hier bemerkt, dafs nach einer Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. Brauner die Methode nicht neu ist. Stolba hat schon 1882 darauf aufmerksam gemacht, dafs die seltenen Erden sich alkalimetrisch bestimmen lassen. Auch Brauner benutzt die Methode schon längere Zeit; um aber genauere Resultate zu bekommen, wägt er die titrierte Säure. Für unsere Zwecke war eine absolute Genauigkeit nicht erforderlich, daher begnügten wir uns, die Säure, die sich in einem Raume von annähernd gleichmäfsiger Temperatur befand, zu messen. Die Bürette für die *n*/2 Schwefelsäure, die mit der Vorratsflasche verbunden war, fafste 30 ccm und war in $^1/_{20}$ ccm ge-

teilt. Die Bürette für die *n*/10 Natronlauge faſste 50 ccm und war in $^1/_{10}$ ccm geteilt. Wir verfuhren nun folgendermaſsen. Die Erde, deren Menge derart gewählt wird, daſs sie etwa 18 ccm der Schwefelsäure zu sättigen vermag, (also bei einem Atomgewichte von 144 ca. 0.5 g) wird bis zur Gewichtskonstanz geglüht, in ein Becherglas aus Jenaer Glas (gewöhnliche Gläser sind absolut unbrauchbar) gebracht, in dem sich etwas Wasser befindet, mit ca. 19,5 ccm der Säure versetzt und, eventl. unter Erwärmen und Umrühren, in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen und Zufügen des Indikators läſst man Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zufließsen, setzt den Rest der Säure zu, so daſs nun genau 20 ccm verbraucht sind, und titriert dann sorgfältig bis genau zum Eintritt alkalischer Reaktion. Durch ein derartiges Verfahren wird bewirkt, daſs der Verbrauch an Säure für jeden Versuch fast absolut genau derselbe ist. Nachdem wir durch eine Anzahl von Versuchen, bei denen der Titer der Säure teils durch Wägen als Baryumsulfat, teils durch Vergleich mit einer auf Ätzkalk eingestellten Salzsäure ermittelt war, gefunden hatten, daſs das Atomgewicht des Lanthans 139.0 (O = 16) (in Übereinstimmung mit Brauner, welcher 139.04 findet) ist, stellten wir die Säure stets mit reinem Lanthanoxyd ein, und hatten so noch den Vorteil, stets unter denselben Verhältnissen zu arbeiten.

Vor einigen Monaten ist von Wild[1] eine ähnliche volumetrische Methode zur Bestimmung der Atomgewichte der seltenen Erden veröffentlicht worden. Wild löst in titrierter Schwefelsäure, fällt die Erden mit normalem Kaliumoxalat aus, und titriert unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Gegen diese Methode dürfte, wenn man von der Komplikation durch Einführung eines neuen Körpers, des Kaliumoxalats, absieht, kaum etwas einzuwenden sein. Daſs jedoch Wild bei der Art, wie er seine Bestimmungen ausführt, Abweichungen bis zu höchstens 0.3 Einheiten von der Sulfatmethode findet, ist nur durch Kompensation mehrerer Fehler zu erklären. Wild nimmt etwa 0.1 g Substanz; da seine Wage, wie er selbst angibt, nur Wägungen bis zur dritten Dezimale, also mit einem möglichen Fehler von 1 mg, gestattet, so sind hierdurch allein schon Abweichungen von 1 $^0/_0$, gleich einer und einer halben Einheit in den Atomgewichten möglich. Da wir bis mindestens 0.5 mg genau wägen können, so ist bei uns der aus

[1] *Z. anorg. Chem.* 38, 191.

der Wägung von 0.5 g Substanz möglicherweise entstehende Fehler = 0.1 % also ca. 0.15 einer Einheit. Die Ablesefehler können, nach wiederholten Wägungen der abgemessenen Säure, etwa ebenfalls 0.1 % betragen, so dafs sich bei zufälliger Addition der Maximalfehler eine gröfste Abweichung von 0.2 % = 0.3 Einheiten in den Atomgewichten erwarten läfst.

In dieser Weise mit gröfster Sorgfalt an möglichst reinen Substanzen ausgeführte Bestimmungen ergaben nun, unter der Voraussetzung, dafs bei O = 16 das Atomgewicht des Lanthans 139.0 ist, folgende Werte:

Neodym:	1.	144.51
	2.	144.48
	3.	144.53
Summa:		433.52
Mittel:		144.5

Samarium:	1.	151.20
	2.	151.25
	3.	151.13
Summa:		453.58
Mittel:		151.2

Die gefundenen Werte sollen keinen Anspruch darauf machen, die richtigen Atomgewichtszahlen darzustellen; immerhin glauben wir, dafs sie von der Wirklichkeit nicht viel abweichen. Die Zahl für Neodym ist fast identisch mit dem von Auer von Welsbach gefundenen Werte (144.54), während wir uns betreffs des Samariums in genügender Übereinstimmung mit Muthmann und Weiss befinden, deren Zahl nur um 0.2 Einheiten höher ist (151.39). Unsere Zahlen für Praseodym zeigen untereinander erheblichere Abweichungen als die vorstehenden; dieselben sind dadurch bedingt, dafs wir die Schwierigkeiten, die ein genaues Abwägen der Substanz von konstantem Sauerstoffgehalt hier bietet, mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln nicht zu bewältigen vermochten. Doch sind wir der Ansicht, dafs das Atomgewicht des Praseodyms nicht weit von 141.0 liegt, also die Zahl Brauners 140.95 die richtige ist.

Vienenburg, a/Harz, November, 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1904.

Über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze.

Von

K. Hüttner und G. Tammann.

Mit 1 Figur im Text.

Man hat sich früher darauf beschränkt, nur die Schmelzpunkte der Salze zu bestimmen, weil man die Umwandlung einer Kristallart in eine andere für eine relativ selten auftretende Erscheinung hielt. Faſst man aber die Aufgabe der Bestimmung von Schmelzpunkten etwas weiter, so muſs man die Abkühlungskurven von Salzen über möglichst groſse Temperaturintervalle bestimmen, um auch die eventuellen Umwandelungspunkte nicht zu übersehen.

Durch Festlegung einer Abkühlungskurve erhält man aber nicht nur Daten über die Temperaturen jener Punkte, sondern auch Kenntnis von dem Verhältnis der Umwandlungswärme zur Schmelzwärme, und wenn man alle Salze unter möglichst gleichen Bedingungen abkühlen läſst, so kann man auch zu einer Schätzung der Schmelzwärmen verschiedener Salze gelangen.

Bei den Temperaturen des Schmelzpunktes und der Umwandlungspunkte erhält sich während der Wärmeentziehung die Temperatur eine zeitlang konstant. Hieraus folgt, daſs die Kristallisation und die Umwandlungen mit einer Geschwindigkeit vor sich gehen, welche ausschlieſslich durch die Geschwindigkeit des Wärmeflusses $\frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Zeit}}$ reguliert wird. Wäre das nicht der Fall, so würde die Temperatur sich nicht eine Zeitlang konstant erhalten können, sondern sie müſste während der Umwandlung mit verzögerter Geschwindigkeit abnehmen. Es geht also die Umwandlung in der Weise vor sich, daſs die Menge, welche in der Zeiteinheit kristalli-

siert, die Wärmemenge abgibt, welche gerade hinreicht, um unter den jedesmaligen Bedingungen der Abkühlung die Temperatur konstant zu erhalten. Beschleunigt man die Abkühlung, so wird die in der Zeiteinheit gelieferte Wärmemenge wachsen, verzögert man sie, so wird auch diese abnehmen.

Die Menge des in der Zeiteinheit sich umwandelnden Stoffes hängt aufser vom Wärmeflufs noch von 2 Faktoren ab: 1. von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, mit der die einzelnen Kristallnadeln in die Schmelze schiefsen und 2. von der Art der Verteilung der Kristalle in der Schmelze.

Wenn die maximale, lineare Kristallisationsgeschwindigkeit grofs ist, so entsteht von selbst oder nach vorhergegangener Impfung diejenige Anzahl von Kristallnadeln, welche notwendig ist, um die Temperatur im Gemenge von Kristallen und Schmelze konstant zu erhalten. Ist jene Geschwindigkeit klein, so mufs zum wenigsten anfangs der Vermehrung der Kristalle durch Rühren nachgeholfen werden. Bei Stoffen mit aufserordentlich kleiner linearer Kristallisationsgeschwindigkeit wäre es möglich, dafs auch durch Rühren nicht die Anzahl von Kristallen entsteht, welche genügt, um die Temperatur der kristallisierenden Schmelze konstant zu erhalten. Es würde in einem solchen Falle die Temperatur während der Kristallisation nicht konstant bleiben und auf der Abkühlungskurve würde kein Haltepunkt, sondern nur eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles zu beobachten sein. In einem solchen Falle kann die Methode der Bestimmung von Abkühlungskurven zum Zweck der Festlegung von Schmelzpunkten oder Umwandlungspunkten versagen, wenn es nicht gelingt, die Abkühlungsgeschwindigkeit soweit zu verkleinern, dafs doch noch die Unabhängigkeit der Temperatur von der Zeit eintritt. Ist in einem solchen Fall die Abkühlungsgeschwindigkeit zu grofs gewesen, so wird gewöhnlich ein Teil der Schmelze amorph erstarrt sein, wenn nicht bei tieferen Temperaturen eine neue Kristallart sich spontan gebildet hat.

Versagt nun in praxi die Methode der Abkühlung, wie bei manchen Silicaten, so hat man in der Methode der Erwärmung doch noch ein Mittel, welches bei der Bestimmung von Schmelzpunkten nicht versagen wird, weil nach allen bisherigen Erfahrungen ein Kristall sich nie über die Temperatur seines Schmelzpunktes erhitzen läfst.

Aus demselben Grunde, aus dem der Schmelzpunkt auf der

Abkühlungskurve nicht zum Ausdruck kommt, kann auch die Andeutung eines vorhandenen Umwandlungspunktes auf der Abkühlungskurve fehlen. Aufserdem aber kann es vorkommen, dafs ein Umwandlungspunkt auf der Abkühlungskurve auch deshalb nicht bemerkt werden kann, weil die Umwandlungswärme Null ist oder sich praktisch vom Nullwert nicht unterscheidet.

Wie aus der Abkühlungskurve des Li_2SO_4 (Fig. 1) ersichtlich, ändert sich während der Kristallisation die Temperatur zwischen

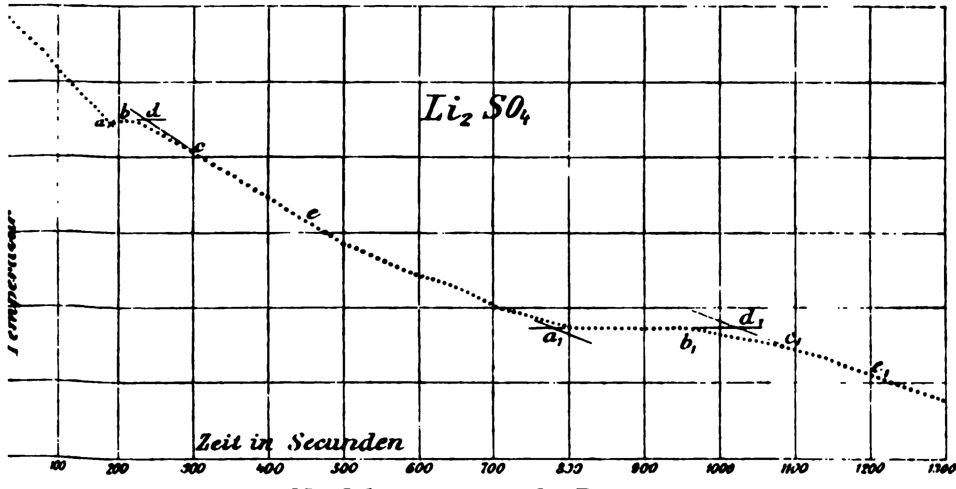


Fig. 1.

den Zeiten a und b nicht; dann aber nimmt sie zuerst langsam und darauf schneller ab. Der Punkt c ist ein Wendepunkt, in diesem Punkte hat die Abkühlungsgeschwindigkeit $\left(\frac{dT}{dx}\right)$ ihren maximalen Wert. Bei Temperaturen oberhalb des Punktes c wird die Abkühlungsgeschwindigkeit also noch verzögert durch die frei werdende Schmelzwärme; im Punkt c kristallisieren also die letzten Reste der Schmelze.

Der Grund für das Fallen der Temperatur vom Punkte b bis zum Punkt c ist nicht in der Inhomogenität des kristallisierenden Stoffes zu suchen, sondern vor allen Dingen darin, dafs der thermometrische Apparat sich mit einer Kruste umgibt. Wenn diese eine gewisse Dicke erreicht hat, so fliefst zur Lötstelle des Thermoelementes weniger Wärme als durch die Drähte des Elementes abfliefst;

infolgedessen tritt der Abfall der Temperatur ein, obwohl noch zwischen dem Thermoelement und der Tiegelwand eine Zone vorhanden ist, in welcher die Kristallisation vor sich geht, und in welcher infolgedessen die Temperatur des Schmelzpunktes herrscht.

Eine chemische Inhomogenität würde zwischen den Punkten *a* und *b* auf der Abkühlungskurve eine Temperaturdifferenz verursachen, deren Betrag nach den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung leicht berechnet werden kann. Wenn die Schmelzwärme des Salzes 30 cal., die absolute Temperatur des Schmelzpunktes 1000° und das Molekulargewicht der Beimengung 100 beträgt, so würde durch einen Gehalt der Beimengung von 0.15 °/₀ die Temperatur um 2° fallen, während die Hälfte des Salzes kristallisiert.

Man kann also aus dem Verhalten der Temperatur während der Kristallisation der ersten Hälfte des Salzes einen Schlufs auf die Menge der Beimengungen im Salz ziehen. Allerdings können sich kleine Mengen von isomorphen Beimengungen der Wahrnehmung entziehen.

Verhältnis der Umwandlungswärme zur Schmelzwärme.

Aus den Abkühlungskurven kann man ferner noch die Zeitdauer der Kristallisation und der Umwandlung ableiten. Wenn das Thermoelement, mit dem man die Temperatur der Schmelze mifst, keine Wärme ableiten würde, so würden bei zentraler Lage desselben im Tiegel die letzten Reste der Schmelze dicht am Thermoelement und nicht wie in Wirklichkeit in einer vom Thermoelement entfernten Zone kristallisieren. Infolgedessen würde, wenn jene Bedingung erfüllt wäre, bei chemisch homogenen Stoffen nach Beendigung der Kristallisation ein plötzlicher Abfall der Temperatur eintreten, während in Wirklichkeit ein kontinuierlicher Abfall stattfindet. Die Zeit, bei der jener plötzliche Abfall eintreten würde, kann man durch Konstruktion leicht finden. Verlängert man das Kurvenstück *ec* (Fig. 1), so gibt der Schnittpunkt *d* dieser Verlängerung mit der Horizontalen *ab* den Zeitpunkt, in dem die Kristallisation unter idealen Bedingungen beendigt wäre. Das Stück *ad* auf der Zeitachse gibt also die Zeitdauer der Kristallisation an. In derselben Weise kann die Zeitdauer der Umwandlung $a_1\ d_1$ gefunden werden.

Nun ist die Schmelzwärme, *r*, proportional der Zeitdauer der

Kristallisation, ad, und auch innerhalb gewisser Grenzen proportional der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{dz}$ bei der Temperatur des Schmelzpunktes.

Es gilt also für die Schmelzwärme die Gleichung:

$$r = c \cdot ad \cdot \frac{dT}{dz} \tag{1}$$

und für die Umwandlungswärme u die analoge Gleichung:

$$u = c \cdot a_1 d_1 \cdot \frac{dT_1}{dz_1}. \tag{2}$$

Es verhalten sich also die Schmelzwärme zur Umwandelungswärme, wie das Produkt aus der Kristallisationsdauer und der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Schmelzpunkt zu dem Produkt aus der Zeitdauer der Umwandlung und der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Umwandlungspunkt:

$$r : u = ad \cdot \frac{dT}{dz} : a_1 d_1 \frac{dT_1}{dz_1}. \tag{3}$$

Entnimmt man die zur Berechnung des Verhältnisses der Umwandlungswärme zur Schmelzwärme $\frac{r}{u}$ notwendigen Daten der Tabelle 3, so erhält man für die Quotienten $\frac{r}{u}$ die folgenden in der Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

Tabelle 1.

Salz	Temperatur des Schmelzpunktes	Temperatur des Umwandlungspunktes	Quotient $\frac{r}{u}$
Li_2SO_4	859	575	0.20
Na_2SO_4	897	235	0.58
K_2SO_4	1074	587	3.5
Rb_2SO_4	1074	657	22
Cs_2SO_4	1019	—	—
Li_2CO_3	735	—	—
Na_2CO_3	853	450	22
K_2CO_3	894	410	19
Na_2MoO_4	692	600 400	3.0 0.9
K_2MoO_4	926	?	?
Na_2WO_4	690	570	0.76
K_2WO_4	926	?	?

In allen bisher bekannten Fällen ist die Schmelzwärme immer bedeutend gröfser als die Umwandlungswärme. Beim Li_2SO_4 ist aber die Umwandlungswärme fünfmal gröfser als die Schmelzwärme, ferner ist die Umwandlungswärme beim Na_2SO_4, Na_2WO_4 und beim zweiten Umwandlungspunkt des Na_2MoO_4 gröfser als die Schmelzwärme.[1]

Das gewöhnlich vorkommende Verhältnis der Schmelz- und Umwandlungswärme, $\frac{r}{u} > 1$, kann man darauf zurückführen, dafs dem Übergang von vollkommener Unordnung der Molekularanordnung in der Flüssigkeit zur Anordnung eines Raumgitters im Kristall eine gröfsere Änderung der potentiellen Energie entspricht, als dem Übergang aus der Anordnung eines Raumgitters in die eines anderen. Dazu kommt, dafs die Leistung von innerer Arbeit, verursacht durch Änderung des inneren Druckes beim Schmelzpunkt immer gröfser zu sein scheint als beim Umwandlungspunkt. Hält man an dieser Anschauung fest, so wird man geneigt sein, die Tatsache, dafs die Umwandlungswärme die Schmelzwärme bedeutend übertreffen kann, einer Änderung des Molekularzustandes selbt, vielleicht einer Polymerisation, die sich während der Änderung des Raumgitters vollzieht, zu zuschreiben.

Die Gleichung 3 wird nur dann streng gültig sein, wenn die Abkühlung beim Schmelzpunkt und beim Umwandlungspunkt unter gleichen Bedingungen des inneren und äufseren Zustandes des Systems vor sich geht Eine Änderung dieser läfst sich nun vermeiden, nicht aber eine Änderung jener. Beim Schmelzpunkt sind die inneren Abkühlungsbedingungen, wegen der Beweglichkeit der Flüssigkeit und der Ausbildung von Konvektionsströmen etwas andere als beim Umwandlungspunkt, bei dem diese Beweglichkeit nicht mehr vorhanden ist. Trotzdem wird die Gleichung 3 zur Beurteilung der Gröfsenordnung des Verhältnisses $\frac{r}{u}$ gute Dienste leisten können, besonders da man mit ihrer Hilfe unverhältnismäfsig schneller, wenn auch nur zu einem angenäherten Resultat gelangt, als durch die einwandsfreie kalorimetrische Bestimmung.

Auch die Gröfsenanordnung der Schmelzwärmen verschiedener Salze kann man aus den Abkühlungskurven ableiten. Die Schmelz-

---

[1] Auch beim Wismutoxyd ist die Umwandlungswärme gröfser als die Schmelzwärme, wie aus der von W. Guertler, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 228, mitgeteilten Abkühlungskurve des Wismutoxyds folgt.

wärmen verschiedener Salze müfsten dem Produkte $\frac{a d}{g} \frac{d T}{d x}$, wo g die Menge des Salzes in Grammen bedeutet, proportional sein. Vorausgesetzt ist, dafs die Abkühlung bei allen Salzen unter denselben äufseren Bedingungen sich vollzieht und dafs die Menge der verschiedenen Salze von derselben Gröfsenordnung ist. Es wäre am richtigsten, Salzmengen, die sich wie die spezifischen Gewichte der Salze verhalten, zu verwenden.

In Tabelle 2 sind die Werte $\frac{a d}{g} \frac{d T}{d x}$ für die untersuchten Halogensalze der Alkalien zusammengestellt.

Tabelle 2.

	Li	Na	K	Rb
Cl	38	26	14	18.5
Br	—	16	14	—
J	—	8	7	—

Man ersieht, dafs die Schmelzwärmen mit steigendem Atomgewicht des Metalls und des Halogens abnehmen. Doch besteht nicht die Regel, dafs die Molekularwärmen der Salze konstant sind; schon in dieser Gruppe von Salzen kommen zu grofse Abweichungen von einer solchen Regel vor, und bei den Sulfaten ändert sich die Schmelzwärme erst recht in einer Weise, die mit jener Regel nicht zu vereinigen ist.

Die Werte $\frac{a d}{g} \frac{d T}{d x}$ sind für diese Salze folgende:

Li_2So_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
1.1	2.7	3.9	3.4	3.0

Es steigt also bei den Sulfaten die Schmelzwärme pro Masseneinheit mit steigendem Molekulargewicht bis zum K_2SO_4 und nimmt dann ab.

Die Temperaturen der Schmelz- und Umwandlungspunkte.

Wie oben, S. 217, erwähnt, kann aus dem Verhalten der Temperatur während des ersten Teils der Kristallisation ein Schlufs auf die chemische Homogenität der untersuchten Präparate gezogen

werden. Bei fast allen Salzen ändert sich die Temperatur während der Kristallisation fast in derselben Weise; während der Kristallisation des ersten Viertels des Salzes ändert sich die Temperatur gewöhnlich um 0°.0 bis 2°.0,[1] nur beim Li_2CO_3 stieg diese Änderung auf 5°, was wohl daher rührt, dafs diese Schmelze zum Teil in Li_2O und CO_2 dissoziert.[2] Nach Kristallisation der halben Menge war die Temperatur gewöhnlich um 0° bis 5° gefallen, nur beim Cs_2SO_4, Rb_2SO_4 und Li_2CO_3 wuchs diese Änderung bis zu 10°. (Tabelle 3) Schliefslich war nach Kristallisation des dritten Viertels der Schmelze die Temperatur in der Regel nur um 5° gesunken, bei Cs_2SO_4 und Rb_2SO_4 dagegen um 20°.

Die Salze hatten also mit Ausnahme des Rb_2SO_4, Cs_2SO_4 und Li_2CO_3 den gleichen Grad der chemischen Homogenität und dürfte die Menge der Beimengungen in denselben nicht mehr als 0.2 % betragen. Die Lösungen der Schmelzen der Sulfate und Halogensalze reagierten alle, mit Ausnahme der des KCl und KBr stark alkalisch.

Zur Schmelzung der Salze diente ein Platintiegel (Gewicht 39 g, Inhalt 20 ccm), der gewöhnlich bis zu $^3/_4$ mit dem geschmolzenen Salz gefüllt war. Mitten im Salz befand sich die ungeschützte Lötstelle des Thermoelementes aus Platin- und 10 % rhodiumhaltigen Platin-Drähten vom Durchmesser 0.5 mm. Durch die Öffnung des Platindeckels, mit dem der Tiegel bedeckt war, gingen die von den Flammengasen durch Porzellanröhrchen geschützten Drähte des Thermoelementes zu Kupferdrähten, die mit einem Zeiger-Galvanometer von Siemens und Halske, auf dessen Skala 1° mit Sicherheit abgelesen werden konnte, verbunden waren. Die Verbindungsstelle der Drähte wurde in einem Wasserbade auf konstanter Temperatur gehalten.

Der Platintiegel hing innerhalb eines Tonzylinders in einem Dreieck aus dünnen Porzellanröhren an Platindrähten. Nachdem das Salz über dem Gebläse oder über dem Bunsenbrenner etwa 100° über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war, wurde der oben und unten offene Tonzylinder mit einer Glimmer- und Asbestplatte geschlossen und die Temperatur alle 10 Sekunden aufgeschrieben. Zur Reduktion der Angaben des Thermoelementes auf die Skala des Luftthermometers wurden die Schmelzpunkte des Antimons nach der Tiegelmethode und der des Goldes nach der Drahtmethode be-

[1] Die Menge des kristallisierten Salzes ist proportional der partiellen Zeitdauer dividiert durch die gesamte Zeitdauer der Kristallisation.

[2] N. v. Wittorf, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 187.

stimmt. Der Schmelzpunkt des Antimons wurde bei 624° und der des Goldes bei 1045° auf der Skala des Zeigergalvanometers gefunden. Holborn und Day[1] haben die Lage dieser Punkte auf der Skala des Luftthermometers zu 630.6° und 1064° bestimmt. Dementsprechend ist allen auf der Skala des Zeigergalvanometers abgelesenen Temperaturen die Korrektion $\Delta t = 7^{\circ} + 0{\cdot}028\,(t - 624)$ hinzugefügt. Während der Untersuchung wurde öfters zur Kontrolle der Unveränderlichkeit des Thermoelementes der Schmelzpunkt des NaCl bestimmt und bis auf $\pm 1^{\circ}$ bei derselben Temperatur gefunden.

Bei den relativ grofsen Salzmengen, ca. 30 g, mit denen gearbeitet wurde, traten nur unerhebliche Unterkühlungen der Schmelzen bis zu 10° auf. Auch die Umwandlungen setzten ohne merkliche Unterkühlung ein. Schon bevor die Temperatur beim Umwandlungspunkt konstant wurde, war deutlich eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit bemerkbar, was wohl daher rührt, dafs die Umwandlung zuerst an den kälteren Wänden des Platintiegels eintritt, wodurch das Sinken der Temperatur in den zentralen, heifseren Teilen am Thermoelement verzögert wird.

Die Temperatur des kristallisierenden Salzes wird von dem direkt in dasselbe ohne Schutzhülle tauchenden Thermoelemente sehr schnell angenommen. Infolgedessen fallen die Temperaturen der Haltepunkte auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve zusammen, wie bei einem Versuch mit NaCl direkt nachgewiesen wurde.

In der Tabelle 3 sind die korrigierten Temperaturen der Schmelz- und Umwandlungspunkte, ferner die Zeitdauer der Kristallisation und die der Umwandlung in Sekunden, die Abkühlungsgeschwindigkeiten bei den Schmelz- und Umwandlungspunkten $\frac{dT}{dz}$ und $\frac{dT_1}{dz}$ in Celsiusgraden pro Sekunde und die Gewichtsmenge des Salzes verzeichnet. Unter der Formel des Salzes ist angegeben, bis zu welcher Temperatur die Abkühlungskurve verfolgt wurde.

(Siehe Tabelle 3, S. 224.)

Vergleicht man die von verschiedenen Beobachtern bestimmten Schmelzpunkte, so bemerkt man zum Teil sehr erhebliche Differenzen.

[1] Holborn und Day, *Ann. d. Phys.* 4 (1901), 103.

Tabelle 3.

	Schmelzpunkt	Kristallisationsdauer $a\,d$	Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{d\,t}{d\,z}$	Gewicht
LiCl	605	450	2.0	24.0
bis	607	455	2.0	
100°	605	455	2.0	
NaCl bis 150°	810	247	3.9	37.4
NaBr	748	335	1.8	38.0
bis 300°	749	357	1.8	
NaJ bis 150°	664	195	1.7	43.5
KCl bis 300°	778	325	1.0	23.0
KBr	740	295	1.4	32.8
bis 300°	740	305	1.4	
KJ	680	267	1.00	39.6
bis 300°	680	275	1.25	
RbCl	712	220	2.0	35.0
bis 150°	713	250	2.0	
Li_2CO_3	734	345	0.48	28.6
bis 150°	735	340	0.42	
Na_2CO_3	853	175	1.00	28.9
bis 300°	853	180	0.83	
Umwand-	450	20	0.3	
lung	450	30	0.3	
K_2CO_3	894	140	1.0	3[illegible]
bis 200°	894	135	0.9	
Umwand-	410	20	0.3	
lung	410	25	0.3	
Li_2SO_4	859	55	0.72	
bis 200°	859	50	0.66	
Umwand-	575	350	0.51	
lung	575	365	0.48	
Na_2SO_4 bis 150°	897	72	1.0	
Umwandlung	235	240	0.52	
K_2SO_4	1074	95	1.68	
bis 300°	1074	97	0.46	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	Schmelzpunkt	Kristallisationsdauer $a\,d$	Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{d\,t}{d\,z}$	Gewicht
Umwandlung	587	75	1.24	
	587	70	0.62	
b_2SO_4 bis 150°	1074	95	1.42	
Umwandlung	657	10	0.58	
a_2SO_4 bis 150°	1019	60	1.83	
$_2MoO_4$ bis 150°	692	127	0.67	32 4
Umwandlung	620—605	45	0.59	
	410—380	225	0.55	
MoO_4 bis 200°	926	65	1.55	27.1
Umwandlung	200?	0	—	
Na_2WO_4 bis 100°	698	250	0.78	25.5
	570	375	0.68	
$_2WO_4$ bis 150°	906	45	1.8	22.8
Umwandlung	300–200	0	—	

Tabelle 4.

	Braun	Carnelley	Le Chatelier	Ruff und Plato	Hüttner u. Tammann
l	730	734	740	790	778
	666	—	—	705	680
Cl	960	772	775	820	810
Br	—	—	—	765	749
O_3	1150	834	885	880	894
CO_3	920	814	810	—	853
O_4	—	—	1015	—	1074
SO_4	1280	—	867	880	897

Braun[1] bestimmte die Schmelzpunkte mit einem Thermoelement s Eisen-Platin. Zwischen 600—750° liegen seine Schmelzpunkte fer und über 750° höher als die von uns bestimmten. Die zteren zum Teil sehr erheblichen Abweichungen führen haupthlich daher, dafs Braun den Schmelzpunkt des Kupfers, den er Graduierung des Thermoelementes benutzte, viel zu hoch, näm-

[1] Braun, *Pogg. Ann.* **154** (1875), 190.

lich zu 1200° annahm. Nach Holborn und Day[1] liegt derselbe bei 1065° auf der Skala des Luftthermometers. Ferner ist das Eisen-Platinelement überhaupt nicht zu Messungen geeignet, wie seine elektromotorische Kraft sich mit der Temperatur beim Umwandlungspunkt des Eisens diskontinuierlich ändern wird.

Die Schmelzpunkte Le Chateliers,[2] der die Methode der Bestimmung von Abkühlungskurven zuerst angewandt hat, liegen im Mittel um 35° tiefer als die von uns bestimmten. Le Chatelier hat zur Eichung seines Thermoelementes wahrscheinlich den von Violle bestimmten Schmelzpunkt des Goldes 1045° benutzt, da nun dieser Schmelzpunkt nach den neueren Bestimmungen von Holborn und Day um 19° zu tief auf der Skala des Luftthermometers liegt, so wäre zu erwarten, dafs die Differenzen unserer Bestimmungen und der von Le Chatelier etwa 19° betragen. Da die Menge der von Le Chatelier untersuchten Salze nur 2 g betrug, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs bei der Abkühlung die Temperatur des Thermoelementes während der Kristallisation nicht auf die des Schmelzpunktes stieg. Durch diese beiden Umstände wird wohl die vorhandene Differenz von 35° erklärt.

Am kleinsten sind die Differenzen zwischen den von Ruff und Plato[3] und den von uns ausgeführten Bestimmungen. Jene liegen zwischen 700° und 800° um 15° tiefer und bei 880° um 14° höher als diese. Leider ist aus den Angaben von Ruff und Plato nicht zu ersehen, ob sie ihre Bestimmungen der Skala des Luftthermometers angeschlossen haben. Die Teilung ihres Galvanometers liefs eine Genauigkeit der Ablesung von ± 5° zu.

Nach einer anderen Methode als alle anderen Beobachter hat Carnelley[4] gearbeitet. Derselbe erhitzte kleine Mengen der Salze auf einem Drahtkreuz innerhalb eines starken Ringes aus Platin und bestimmte den Wärmeinhalt des mit einer Bunsenflamme erhitzten Platinkörpers im Momente der Salzschmelzung kalorimetrisch. Ist die mittlere spezifische Wärme des Platins bekannt, so läfst sich der Schmelzpunkt des Salzes berechnen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs bei den Versuchen von Carnelley die Temperatur des Salzes gewöhnlich etwas höher war als die des gröfsten Teiles des Platinkörpers.

---

[1] Holborn und Day, *Ann. d. Phys.* 2 (1900), 545.
[2] Le Chatelier, *Bull. soc. chim.* 47 I (1887), 300.
[3] Ruff und Plato, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2357.
[4] Carnelley, *Journ. Chem. Soc.* 14 A (1876), 489; 1 (1878), 281.

Die hier nach einer thermischen Methode bestimmten Umwandlungspunkte hat der eine von uns im Verein mit R. v. SAHMEN[1] durch Messung der Ausdehnung von Zylindern aus geschmolzenen Salzen aufgefunden. Die Länge von Stäbchen aus Kaliumkarbonat nahm bei 400° plötzlich zu, jetzt wurde der Umwandlungspunkt des K_2CO_3 bei 410° gefunden. Ein Stäbchen aus Na_2SO_4 kontrahiert sich beim Erwärmen bei 200°, jetzt wurde der Umwandlungspunkt genauer zu 235° bestimmt. Beim Natriumkarbonat wurde eine besonders starke Ausdehnung zwischen 300 und 450° beobachtet und jetzt wurde die Umwandlungstemperatur bei ungefähr 450° gefunden. Beim NaCl, NaBr, KCl und KBr wurde eine regelmäfsige Ausdehnung gefunden, auch nach der thermischen Methode konnte bei diesen Salzen kein Umwandlungspunkt nachgewiesen werden.

Von besonderem Interesse sind die Umwandlungspunkte beim K_2MoO_4 und K_2WO_4, weil hier die Volumenänderung bei der Umwandlung nicht unbedeutend, die Umwandlungswärme aber so klein ist, dafs die Abkühlungskurve beim Umwandlungspunkt ganz regelmäfsig verläuft. Aus diesem Grunde konnte auch die Temperatur des Umwandlungspunktes nicht bestimmt werden (s. Tab. 3). Man sieht, dafs die aus der Schmelze gebildeten klaren Kristalle des K_2MoO_4 bei der Abkühlung ziemlich plötzlich trübe und vollkommen weifs werden. Beim K_2WO_4 ist die Umwandlung in folgender Weise leicht sichtbar zu machen. Taucht man einen Platindraht in die Schmelze des Salzes und läfst den Draht abkühlen, so fällt plötzlich die den Draht bedeckende Salzkruste als feines Pulver vom Draht ab. Man hat hier ähnliche Verhältnisse wie beim $K_2Cr_2O_7$.[2]

Diese drei Stoffe sind Beispiele für den Fall, dafs die Umwandlungswärme unmerklich klein, während die Volumenänderung bei der Umwandlung bedeutend ist.

Die Umwandlungswärme ändert sich also in aufserordentlich weiten Grenzen, dieselbe kann den Betrag der Schmelzwärme bedeutend übertreffen und andererseits kann sie bis zum Nullwert hinuntergehen.

---

[1] v. SAHMEN und TAMMANN, *Ann. d. Phys.* **10** (1903), 879.

[2] Schmelzen und Kristallisieren von G. TAMMANN, S. 39, 1903, I. A. Barth in Leipzig.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1904.

Über gelbes und rotes Arsentrisulfid.[1]

Ein Beitrag zur Kenntnis der Kolloide.

Von

HEINRICH WINTER.

Die Tatsache, dafs Schwefelwasserstoff in der wässerigen Lösung von Arsentrioxyd keine Fällung von Arsentrisulfid, sondern nur eine gelbe Färbung[2] hervorbringt, ist längst bekannt. Auf Zusatz von einer Säure, namentlich Salzsäure, scheidet sich ein zitronengelber Niederschlag von Arsentrisulfid aus; die Fällung ist so vollständig, dafs auch nicht Spuren von Arsen in der Flüssigkeit zurückbleiben. Nach den Untersuchungen von KÜSTER und DAHMER[3] steht es nun fest, dafs sich „beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerige Arsentrioxydlösung nicht nur quantitativ das Trisulfid bildet, sondern dasselbe auch quantitativ in Lösung bleibt, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff vollständig aus der Lösung entfernt wird". Was die Natur dieser gelben Lösung anbetrifft, so nahm man wohl früher an, dafs sie mit der beschränkten Löslichkeit von Arsentrisulfid in Wasser bez. in Schwefelwasserstoffwasser in Einklang stehe; jetzt fafst man diese Lösung allgemein als kolloidale auf, deren Zustand durch Zusatz gewisser Substanzen, namentlich Elektrolyte, aufgehoben wird.

Im folgenden werden Versuche darüber beschrieben, welcher Einflufs auf diese Ausfällung von Ammonsalzen ausgeübt wird, was bisher noch nicht untersucht worden war. Gleichzeitig wurde bei diesen Versuchen auf den Einflufs der mit den Ammonsalzen in

[1] Aus der Habilitationsschrift.

[2] GRAHAM-OTTO, Lehrbuch der Chemie, Bd. II, 1840, S. 863.

[3] *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 105.

die Lösung gebrachten Anionen Rücksicht genommen. Gelegentlich dieser Versuche wurde der Befund gemacht, dafs beim Ausfrieren von Arsentrisulfidlösungen die rote Modifikation dieses Körpers erhalten wird.

Zur Darstellung der kolloidalen Lösungen von Arsentrisulfid verwandte ich reine arsenige Säure von KAHLBAUM. In je 100 ccm 0.1500 Normallösung von Arsentrioxyd, die also 4.95 g As_2O_3 im Liter enthält, wurde 6 Stunden lang sorgfältig gereinigter Schwefelwasserstoff geleitet. Die gelbrote Lösung roch stark nach Schwefelwasserstoff, von welchem sie dadurch befreit wurde, dafs solange, bis in dem entweichenden Gase mit Bleipapier kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar war, Wasserstoff eingeleitet wurde. Zu diesen Lösungen setzte ich dann Ammoniumchlorid, -sulfat, -nitrat, -acetat und -karbonat, filtrierte, nachdem der Niederschlag sich gesetzt hatte und die überstehende Flüssigkeit klar geworden war, das Koagulum ab und untersuchte das Filtrat auf Arsen; es war vollständig frei davon. Ein Versuch, die Menge des abgeschiedenen Gels durch Wägung des koagulierten, bei 100° C getrockneten Körpers quantitativ festzustellen, schlug fehl. In 100 ccm 0.1500 n. As_2O_3 Lösung leitete ich bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff, entfernte den Überschufs desselben durch Einleiten von Wasserstoffgas und setzte die Lösung von 1 g Ammoniumsulfat in 10 ccm H_2O hinzu. Das gelbe Koagulum wurde auf einem bei 100° C getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und bis zum konstanten Gewicht bei 100° C im Trockenschranke getrocknet. 0.495 g arsenige Säure ergaben statt 0.6155 g 0.6355 g Arsentrisulfid. Dieses enthielt also merkliche Mengen des zur Zersetzung angewandten Elektrolyten, der auch nach anhaltendem Dekantieren und Waschen mit heifsem Wasser nicht in Lösung ging. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Koagulums wurde daher in der Weise angestellt, dafs das Arsen als Magnesiumammoniumarseniat gefällt und als Magnesiumpyroarseniat gewogen wurde. Nachfolgende Tabelle enthielt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

(S. Tabelle, S. 330.)

Die Versuche zeigen, dafs auch durch Zusatz von Ammonsalzen zu kolloidalen Lösungen von Schwefelarsen das Arsentrisulfid quantitativ ausgeschieden wird. Die Reihenfolge der Elektrolyte gibt die beobachtete Koagulationsgeschwindigkeit an, die beim Chlor-

Nr.	Lösung	Elektrolyt	Gefunden		Berechnet
			$Mg_2As_2O_7$	As_2S_3	As_2S_3
1	100 ccm	$NH_4.Cl$	0.7752	0.6141	0.6155
2	0.150 n.	$(NH_4)_2SO_4$	0.7740	0.6132	0.6155
3	As_2O_3-Lösung	$NH_4.COO.CH_3$	0.7747	0.6136	0.6155
4	mit H_2S	$NH_4.NO_3$	0.7737	0.6129	0.6155
5	gesättigt	$(NH_4)_2.CO_3$	0.7727	0.6122	0.6155

ammon am schnellsten, beim Ammoniumkarbonat am langsamsten verlief. Des weiteren interessierte mich die Frage, ob die kolloidale Lösung bei starker Abkühlung eine bleibende Zustandsänderung erfahren würde.

Abkühlung auf 0°C. durch Einsetzen mehrerer mit kolloidaler Lösung beschickter, zugeschmolzener Röhren in schmelzendes Eis brachte keine Zersetzung hervor. Bei weiterer Abkühlung erstarrte das Lösungsmittel und der gelöste Körper, der nun vollständig in den unlöslichen Zustand übergegangen war. Ich benutzte zu diesen Versuchen die Winterkälte des Januars 1903 und verfuhr dabei folgendermafsen. Mehrere Bechergläser wurden mit je einem Liter mit H_2S gesättigter Lösung 0.1515 n. Arsentrioxyd beschickt und gegen 4 Uhr nachmittags auf der äufseren Fensterbank des Laboratoriums der Kälte ausgesetzt. Schon nach einer viertel Stunde konnte ich beobachten, wie der Inhalt der Gläser von den Wandungen aus farblos zu gefrieren anfing, nach einer Stunde war nach allen Seiten hin eine ungefähr 4 cm starke Eisschicht gebildet, die die gelbrote Lösung einschlofs. Am anderen Morgen zeigte es sich dann, dafs die ganze Masse fest geworden war. Inmitten reinen, durchsichtigen Eises befanden sich rote Körper von unregelmäfsiger Oberfläche mit muscheligem Bruch. Diese wurden durch Zerklopfen mit einem Hammer vom Eis getrennt, auf einem gewogenen, bei 100°C. getrockneten Filter gesammelt, mit heifsem Wasser und Alkohol gewaschen, bei 100°C getrocknet und gewogen. Aus 1000 ccm der Lösung wurden statt 6.217 g Arsensulfid a) 6.197 g b) 6.195 g gewonnen. Die Lösung des Eises enthielt nur Spuren von Arsen, roch jedoch nach Schwefelwasserstoff, was damit im Einklang steht, dafs die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt gewesen war. Die rote Farbe des Arsensulfids legte den Gedanken nahe, dafs der gewonnene Körper nicht Arsentrisulfid, sondern Arsendisulfid sei, mit anderen Worten eine künstliche Darstellung des Realgars bedeute. Die zur Entscheidung dieser Frage ange-

stellten Analysen ergaben jedoch, dafs der rote Körper aus Arsentrisulfid besteht.

Arsentrisulfid	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Arsen	60.97	60.67	60.88
Schwefel	39.03	39.46	39.10

Der etwas höhere Wert für Schwefel im Körper I findet eine Erklärung darin, dafs die Lösung der arsenigen Säure mehr Schwefelwasserstoffgas aufnimmt, — nämlich die der Wassermenge entsprechende Menge freien Schwefelwasserstoffs, — als zur Bildung von As_2S_3 aus H_2S und As_2O_3 nötig ist. Analyse II bezieht sich auf einen Körper, der durch Ausfrieren einer vom Schwefelwasserstoff befreiten kolloidalen Arsentrisulfidlösung dargestellt war und die Resultate stehen im vollen Einklang zur Theorie.

Herr Dr. O. Schneider von der geologischen Landesanstalt und Bergakademie war so liebenswürdig, die kristallographische Untersuchung des Arsentrisulfids vorzunehmen, welche ergab, „dafs zwar bei der Substanz Kristallformen nicht wahrzunehmen sind, dafs sie aber doch, wie die Ätzfiguren zeigen, der Kristallisation fähig ist und zum sehr geringen Teil auch eine beginnende Kristallisation in Form von Schüppchen und Fäserchen zeigt". Das rote Arsentrisulfid wird weder durch Wasser noch durch Salzsäure selbst bei anhaltendem Kochen zersetzt und aufgelöst. Es ist in Schwefelammonium, sowie in Kalihydrat, Ammoniak und kohlensauren Alkalien leicht auflöslich.

Eine bequeme Darstellungsmethode des roten Arsentrisulfids bietet das Eindampfen kolloidaler Lösungen auf dem Wasserbade. 100 ccm 0.1500 n. Arsentrioxydlösung wurden mit Schwefelwasserstoff übersättigt, in eine Porzellanschale gegossen und zur Trockne eingedampft, wobei ich beobachtete, dafs die Substanz sich von den Wandungen der Porzellanschale abschälte und sich dabei krümmte. Die Analyse dieses Körpers ergab:

Arsen = 60.89 %
Schwefel = 38.95 „

er entspricht also der Formel As_2S_3. Auch Schulze[1] erwähnt, dafs beim Verdunsten kolloidaler Lösungen von Schwefelarsen eine der

[1] Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie II, S. 588.

angewandten arsenigen Säure entsprechende Menge von dreifach Schwefelarsen zurückbleibt. Dieselbe löste sich, selbst wenn im Vakuum verdampft wurde, nicht mehr in Wasser. SCHULZE berichtet aber nicht, daſs das so gewonnene Arsentrisulfid von roter Farbe gewesen sei. Beim Trocknen von koaguliertem gelben Arsentrisulfid, das aus der kolloidalen Lösung mittels gewisser Elektrolyte wie Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat usw. gewonnen war, in einem Trockenschrank bei 100° C. ging das Koagulum in rote, glasige Massen über. Diese Erscheinung, daſs also das gefällte Arsentrisulfid beim Trocknen rot wird, findet nicht statt beim Trocknen von Arsentrisulfid, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung von Arsentrioxyd dargestellt wird. Die Frage liegt somit nahe, ob das mit Salzsäure koagulierte gelbe Arsentrisulfid unter den genannten Bedingungen die gelbe Farbe behält oder auch rot wird. Ein orientierender Versuch wurde in der Weise angestellt, daſs 100 ccm 0.400 n. As_2O_3 Lösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt und mit 10 ccm verdünnter Salzsäure koaguliert wurde. Das Koagulum wurde abfiltriert, mit heiſsem Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachzuweisen war. Schon beim Auftragen des Niederschlages auf poröse Tonscherben mittels Platinspatels wurde es in wenigen Sekunden rot gefärbt und stellte nach dem Trocknen bei 100° C. glasige, rot gefärbte Massen dar. Auf Tonscherben getrocknete Koagula wurden unter einer Glasglocke aufbewahrt und zeigten nach 5—6 Wochen einen deutlichen Übergang in den gelben Körper. Auch bei längerem Erhitzen auf 150—160° wird der rote Körper gelb. Im übrigen haben meine Versuche, die Umwandlungstemperatur festzustellen, bei welcher also der rote Körper in den gelben übergeht, einen befriedigenden Abschluſs noch nicht erreicht.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in $^1/_5$ n. Lösungen von As_2O_3 beobachtete ich, daſs die gelbrote Lösung von kleinen, schuppenartigen, stark lichtbrechenden, goldgelben Blättchen durchsetzt war, die sich unter dem Mikroskop als amorphe Häutchen erwiesen. Da die Ausbeute an gelben Blättchen nur sehr gering war, auch durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht vermehrt wurde, so setzte ich mehrere Bechergläser mit je 100 ccm der oben erwähnten Lösung an und filtrierte nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff durch ein einziges, bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wusch mit Wasser und Alkohol und stellte die Menge des erhaltenen Körpers durch Wägung fest = 0.0514 g.

Die Analyse dieses Körpers ergab 60.94 % Arsen. Das Material für die folgenden Bestimmungen wurde auf analoge Weise, jedoch aus konzentrierten, auch aus übersättigten wässerigen Lösungen von As_2O_3 gewonnen. Nachfolgende Tabelle enthält die berechneten und gefundenen Werte des Körpers für Arsen und Schwefel.

Arsentrisulfid	Berechnet	Gefunden	
		a	b
Arsen	60.97 %	60.94	60.88
Schwefel	39.03	38.70	39.00

Nach diesen Zahlen ist der gelbe Körper nichts anderes als gelbes Arsentrisulfid und wohl identisch mit den goldgelben Häutchen, die SCHULZE [1] beschreibt.

Auffallend ist es, dafs der gelbe Körper nur in so überaus kleinen Mengen entsteht. Um die Menge des gebildeten Arsentrisulfids quantitativ festzustellen, wurde in 100 ccm $^1/_5$ n. Lösung von Arsentrioxyd sechs Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und die in der gelbroten Lösung schwimmenden Blättchen auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen, die Wägung ergab 0.0090 g As_2S_3. Das der angewandten Menge As_2O_3 entsprechende Arsentrisulfid berechnet sich auf 0.8206 g. Durch Zersetzen der Lösung mit Salzsäure und Wägen des ausgeschiedenen As_2S_3 wurde statt 0.8110 g 0.8075 g gefunden. Die Ausbeute an gelbem Arsentrisulfid beträgt also für $^1/_5$ n. Lösungen 1.1 %. Die bei gröfseren Konzentrationen der arsenigen Säure angestellten Versuche ergaben

a) für $^3/_{10}$ n. As_2O_3 Lösung	1.55 %
b) für $^4/_{10}$ „ „ „	1.29 „
c) für $^1/_2$ „ „ „	1.14 „ Ausbeute.

Mit steigender Konzentration der arsenigen Säure nimmt also die Bildung des gelben Körpers zunächst zu, erreicht bei $^3/_{10}$ n. Lösungen ein Maximum und geht dann wieder zurück. Bei Anwendung $^1/_{20}$ n. Lösung von arseniger Säure werden nur noch Spuren des gelben Arsensulfids gebildet.

---

[1] GMELIN-KRAUT 1897, 2. Bd., II. Abt., S. 588.

Wie meine Versuche bewiesen haben, bewirken auch Ammonsalze eine quantitative Abscheidung von Arsentrisulfid aus der kolloidalen Lösung, wobei merkliche Mengen des zur Zersetzung angewandten Elektrolyten mitgefällt werden. Da ich bei diesen Versuchen nur Ammonsalze zum Koagulieren benutzte, so war der Einflufs des Kations in allen Fällen derselbe. Dagegen hatte von den Anionen das Chlorion die stärkste Koagulationskraft, dann das Sulfation, das Acetation, das Nitration und schliefslich am schwächsten wirkend das Karbonation. Weit wichtiger als diese Ergebnisse, die ja zum Teil nur eine Bestätigung der Beobachtungen anderer sind, ist die Tatsache, dafs man durch Ausfrieren der kolloidalen Lösung rotes Arsentrisulfid erhält, das nun nicht mehr durch Wasser gelöst werden kann. Diese Eigenschaft des kolloidalen Arsentrisulfids, nach dem Erstarren durch Abkühlung in den unlöslichen Zustand überzugehen, berechtigt mich, dasselbe nach Sabanejeffs [1] Klassifikation zu den typischen oder höheren Kolloiden zu zählen. Lösungen der typischen Kolloide sind übersättigt, sagt Nernst, aber man darf dabei nicht Parallele ziehen zwischen Kolloiden und Krystalloiden. Bei letzteren ist Übersättigung bei Anwesenheit der festen Phase ausgeschlossen, bezw. die Übersättigung wird aufgehoben, wenn man die feste Phase der Lösung, den Bodenkörper, hinzubringt. Was nun die rote Farbe des Arsentrisulfids betrifft, das aus kolloidaler Lösung durch Ausfrieren gewonnen war, so könnte man wohl annehmen, dafs infolge des Druckes des gefrierenden Wassers die einzelnen Teilchen des Körpers dichter aneinander gerückt seien. Arsentrisulfid, aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, bleibt trotz kräftigen Pressens und nachfolgenden Erwärmens gelb. Zersetze ich aber die kolloidale Lösung mit Salzsäure, so wird das filtrierte und ausgewaschene, gelbe Koagulum beim Trocknen rot. Es ist in der kolloidalen Lösung also augenscheinlich schon das rote Arsentrisulfid enthalten, das nun durch Ausfrieren oder durch Verdampfen der Lösung in fester Form erhalten wird. Das neben der Lösung entstehende gelbe Arsensulfid wird beim Erwärmen nicht rot, sondern bleibt analog dem aus salzsaurer Lösung gefällten gelb. Die kolloidale Lösung bezieht sich daher nicht auf das gelbe, sondern auf das rote Arsentrisulfid, das eine andere Form des gelben darstellt. Es spricht für diese Theorie besonders die kristallinische

---

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1 (1891), 80. — Nernst, Theor. Chemie, 2. Aufl., S. 387.

Struktur des Körpers, der durch Ausfrieren gewonnen war. Die Neigung der Kolloide, Kristalle zu bilden, ist freilich äufserst gering. Unter geeigneten Umständen kristallisiert jedoch auch die Kieselsäure aus kolloidalen Lösungen und Ostwald[1] nimmt an, dafs insbesondere der Rauchquarz auf diesem Wege entstanden ist.

[1] Ostwald, 23. Aufl., 1904, S. 437.

Berlin, Chem. Laboratorium der Bergakademie, November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1904.

Über Bestimmung von Zirkon neben Titan, insbesondere in Gesteinen.

Von

M. Dittrich und R. Pohl.

Für die Bestimmung von Titan neben Zirkon existieren verhältnismäfsig wenige Methoden, allein diese sind nicht unter allen Umständen zu gebrauchen.

Zirkon wird zwar nach Bailey[1] durch starkes (36 $^0/_0$ iges) Wasserstoffsuperoxyd gefällt, während Titan als orangefärbtes TiO_3 in Lösung bleibt, doch dürfte die Fällung nur in stark konzentrierter Lösung vollständig und bei kleinen Mengen kaum anwendbar sein. Aus fast neutraler Lösung der Sulfate läfst sich Titan bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zirkon durch Kochen nicht genau abscheiden, da es aus unbekannten Gründen manchmal nicht vollständig ausfällt, manchmal auch noch Zirkon mitreifst; bei Abwesenheit von Zirkon dagegen fällt Titan bekanntlich ohne Schwierigkeit aus. — Die Modifikation von Franz und Streit,[2] die Fällung in stark essigsaurer Lösung vorzunehmen, gibt ebenfalls nicht immer gute Resultate. — Ebensowenig brauchbar ist die Methode von A. Lindner,[3] Titan und Zirkon in salpetersaurer Lösung durch Aceton zu trennen, welche nur in konzentrierter Lösung bei Anwendung gröfserer Mengen dieser seltenen Elemente gelingt.

Noch unsicherere Resultate geben alle diese Methoden, sofern es sich darum handelt, Titan und Zirkon dann nebeneinander zu bestimmen, wenn das eine davon nur in ganz geringer Menge vorkommt oder auch, wenn noch andere Metalle zugegen sind, wie

[1] Crookes, Select. Methods.

[2] *Journ. prakt. Chem.* 108, 65.

[3] Separatabdruck, Berlin N, Sept. 1898.

Eisen, Aluminium, Chrom usw. Derartige Fälle finden sich häufig in Gesteinen, wo Titan manchmal in Mengen von mehreren Prozenten, Zirkon jedoch nur selten und kaum ein halbes Prozent überschreitend zu finden ist.

Da wir in letzter Zeit öfters in die Lage kamen, derartige Trennungen und Bestimmungen in Gesteinen ausführen zu müssen, die oben angeführten Methoden uns für diesen Zweck zu umständlich und zu wenig vertrauenerweckend erschienen, suchten wir nach einem Verfahren, welches gestattet, in bequemer Weise Titan und Zirkon mit genügender Genauigkeit nebeneinander bestimmen zu können.

Wasserstoffsuperoxyd färbt bekanntlich Titanlösungen infolge Bildung von TiO_3 mehr oder weniger intensiv orange; da nun die Stärke dieser Färbung proportional dem Titansäuregehalt ist, läfst sich nach A. WELLER[1] Titan mit grofser Schärfe kolorimetrisch quantitativ ermitteln, und diese Bestimmung wird in keiner Weise durch die Anwesenheit von Zirkon gestört. Gelingt es nun auch, Titan und Zirkon zusammen in reiner Form zur Wägung zu bringen, so kann das Zirkon darin, nach Ermittelung des Titans auf kalorimetrischem Wege, mit einer selbst hohen Anforderungen genügenden Genauigkeit aus der Differenz berechnet werden. Wie in diesem Falle zu verfahren ist, wollen wir im nachfolgenden beschreiben.

Es dürfte nur selten vorkommen, die Bestimmung von Titan und Zirkon in reinen Gemischen beider vornehmen zu müssen; in den allermeisten Fällen mufs man erst beide von einer Reihe anderer Elemente trennen. In Gesteinen fällt Ammoniak aus dem Filtrat von der Kieselsäure Eisen, Aluminium, Titan, Zirkon, event. Mangan und Phosphate aus. Zur Trennung wird der veraschte Niederschlag am besten mit Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen und die erhaltene Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Dadurch geht Aluminium als Natriumaluminat und Phosphorsäure, ebenfalls an Natrium gebunden, in Lösung, während Eisen, Mangan, Titan und Zirkon unlöslich zurückbleiben. Eine Trennung dieser vier Elemente beruht, wie bekannt, darauf, dafs aus einer weinsäurehaltenden Lösung derselben, in welche vor Zusatz der Weinsäure das Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reduziert worden war, durch Schwefelammonium Eisen und Mangan als Sulfide ausfallen, während Titan und Zirkon vollkommen in Lösung bleiben; letztere

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15** (1882), 2592.

beiden können nach Zerstörung der Weinsäure durch Ammoniak in reiner Form abgeschieden werden.

Die Prüfung dieser Methode geschah, wie es für derartige Zwecke sehr empfehlenswert ist, an einer Mischung reiner Substanzen von bekanntem Gehalt, und zwar wurde verwendet: reinstes Mohrsches Salz, $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, und Lösungen von reinem Titan- und Zirkonnitrat, welche in 25 ccm 0.0388 g TiO_2 bezw. 0.0525 g ZrO_2 enthielten; Mangan wurde als unwesentlich hier nicht berücksichtigt.

Zur Darstellung von reinem Titannitrat wurde Titantetrachlorid mit Wasser und Ammoniak vollständig zersetzt und das ausgeschiedene Hydroxyd durch häufiges Dekantieren mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Der abgesaugte Niederschlag wurde in möglichst wenig kalter konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser entsprechend verdünnt. Für die Zirkonlösung wurde käufliches Zirkonnitrat nach den Angaben von v. Knorre's[1] in Lösung mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, von ungelöstem abfiltriert und im Filtrat das Zirkon durch Ammoniak gefällt. Das dadurch abgeschiedene Hydroxyd wurde ebenfalls sehr gut anfangs durch Dekantieren ausgewaschen, bis im Filtrat durch Gypswasser keine Oxalsäure mehr nachzuweisen war, abgesaugt und gleichfalls in starker Salpetersäure gelöst; auch diese Lösung wurde noch mit Wasser reichlich verdünnt.

Von diesen Substanzen wurden abgewogene bezw. abgemessene Mengen nach Zusatz von Salzsäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd — zur Oxydation des Eisens — durch Ammoniak in der Hitze gefällt und der unter Zugabe von Filtermasse[2] abfiltrierte und veraschte Niederschlag durch langsames Schmelzen mit mehreren Gramm Kaliumhydrosulfat im Platintiegel in wasserlösliche Sulfate übergeführt. Nach Lösen der Schmelze in kaltem Wasser mufs das entstandene Ferrisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, damit später kein TiO_2 mitgerissen wird, reduziert werden. Zu der von Schwefel und Platinsulfid abfiltrierten Lösung fügt man sodann eine etwa dem dreifachen Gewicht der Summe der Oxyde entsprechende Menge Weinsäure hinzu, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und bringt, wenn noch erforderlich, durch Zusatz von farblosem Schwefelammonium das Eisen als Sulfid (FeS) vollständig zur Abscheidung.

[1] *Z. angew. Chem.* 17 (1904), 646.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 1840—42.

Die Fällung längere Zeit stehen zu lassen oder gar gelinde zu erwärmen, ist nicht nötig und auch nicht ratsam, da dadurch nur der Niederschlag schleimig wird und schlecht filtriert. Schon nach einer viertel bis halben Stunde hat sich der Niederschlag zu Boden gesetzt, so dafs er bequem filtriert werden kann. Man gibt zunächst die über der Fällung stehende, meist grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit auf ein gröfseres Filter, bringt schliefslich den Niederschlag selbst darauf und wäscht ihn mit kaltem schwefelammoniumhaltigen Wasser ohne Anwendung der Saugpumpe gut aus.

Zur Bestimmung des Eisens löst man das Sulfid möglichst bald auf dem Filter in warmer verdünnter Salzsäure, fällt aus der erhaltenen Lösung nach Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser in der Hitze durch Ammoniak das Eisen als Hydroxyd und führt dies durch Glühen in Fe_2O_3 über. Bei Prüfung desselben auf event. mitgerissenes Titan, nach Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat, durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu der gelösten Schmelze, konnte niemals, auch wenn reichliche Mengen von Titan angewandt waren, eine Spur einer Orangefärbung erhalten werden, ein Zeichen, dafs der Eisenniederschlag titanfrei, die Trennung also vollkommen quantitativ war.

In dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat von Eisen, in welchem noch Titan und Zirkon vorhanden sind, können diese nicht direkt ausgefällt werden, sondern man mufs vorher erst die Weinsäure, welche sie in Lösung hält, zerstören. Es geschah dies bisher immer in der Weise, dafs das eingedampfte Filtrat eingetrocknet und der hinterbleibende Rückstand stark erhitzt und geglüht wurde; doch war es dabei oft nur schwierig möglich, alle Kohleteilchen zu verbrennen. Weit müheloser gelingt die Zerstörung der Weinsäure durch Erwärmen mit schwach angesäuerter Persulfatlösung. Die Salze der Überschwefelsäure wirken nämlich auf Weinsäure und eine Reihe anderer organischer Säuren, wie im Laboratorium des einen von uns festgestellt wurde, sehr energisch ein und zerstören dieselben vollkommen, ohne dabei Kohle zu hinterlassen. Als besonders geeignet erwies sich für die Zerstörung der Weinsäure das Kaliumpersulfat, da dieses sich nur langsam zersetzt und bei stärkerem Erhitzen nicht wie das Ammoniumsalz Schäumen hervorruft.

Man verfährt dabei am besten so, dafs man das schwefelammoniumhaltende Filtrat in einer Platinschale eindampft, den Rückstand schwach mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und unter Bedecken mit Uhrglas in mehreren Portionen eine konzentrierte

Lösung von einigen (3—5) Gramm Kaliumpersulfat zufügt; nach dem letzten Zugeben erwärmt man noch einige Zeit weiter und dampft dann ein. Wenn alles trocken geworden ist, erhitzt man die Schale unter Umrühren erst auf dem Asbestdrahtnetz ganz allmählich, sodann auf freier Flamme, anfangs mittelst eines Pilzbrenners, schliefslich stärker bis die meiste Schwefelsäure verjagt ist. Nach dem Erkalten löst man die erstarrte weifse Masse in Wasser und etwas Salzsäure und fällt die Lösung bei Siedehitze durch überschüssiges Ammoniak; da der Niederschlag durch Auswaschen schwer von dem anhaftenden Alkalisulfat zu befreien ist, mufs er besser nochmals in Salzsäure gelöst und von neuem mit Ammoniak gefällt werden. Man bestimmt sein Gewicht durch scharfes Glühen im Platintiegel und erhält so die Summe von $TiO_2 + ZrO_2$. Zur kolorimetrischen Bestimmung der ersteren schmilzt man den Glührückstand von neuem mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze wieder in kaltem Wasser und bestimmt darin nach Zufügung von Schwefelsäure, zur Vermeidung der Bildung von Metatitansäure, und Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd, das Titan durch Vergleich mit einer Titanlösung von bekanntem Gehalt, wie es WELLER (l. c.) angegeben hat.[1] Nach Abzug seines Gewichtes von der vorhin erhaltenen Summe von $TiO_2 + ZrO_2$ erhält man die vorhandene Menge ZrO_2.

Zum Beweise der Brauchbarkeit dieser Methode seien hier einige derartige Analysen angegeben:

I. 0.5050 g $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ + je 25 ccm der oben beschriebenen Titan- bezw. Zirkonlösungen gaben:

0.1043 g Fe_2O_3 (ber. 0.1031 g), 0.0375 g TiO_2 (ber. 0.0386 g) und 0.0549 g ZrO_2 (ber. 0.0525 g).

II. 0.5003 g $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ + 6 ccm der Titan- und 5 ccm der Zirkonlösung gaben:

0.1002 g Fe_2O_3 (ber. 0.1021 g), 0.0158 g TiO_2 (ber. 0.0154 g) und 0.0114 g ZrO_2 (ber. 0.0105 g).

III. 0.5107 g $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ + 10 ccm der Titan- und 5 ccm der Zirkonlösung gaben:

0.1064 g Fe_2O_3 (ber. 0.1041 g), 0.0149 g TiO_2 (ber. 0.0154 g) und 0.0133 g ZrO_2 (ber. 0.0105 g).

Wie die weiteren Versuche zeigten, rühren die etwas höheren Zahlen bei Eisen und Zirkon davon her, dafs den Niederschlägen

[1] Näheres hierüber siehe auch: M. DITTRICH, Anleitung zur Gesteinsanalyse, Leipzig, 1905.

Spuren von Kieselsäure beigemengt waren; wären diese, wie dies später geschah, nach Schmelzen mit Kaliumbisulfat ermittelt worden, so hätten die Analysen noch besser gestimmt. Immerhin zeigen die gefundenen Zahlen, daſs das angewandte Verfahren vollkommen brauchbare Resultate liefert.

In Gesteinen beträgt nun freilich die Zirkonmenge selten so viel, als hier für diese Analysen verwendet wurde, da ist oft nur der zehnte Teil der Titanmenge an Zirkon vorhanden. Es wurden deshalb noch einige Analysen ausgeführt, bei denen der Gegensatz in den Mengen von Titan und Zirkon ganz beträchtlich und zum Teil auch die Menge des Zirkons recht gering war.

IV. 0.5077 g $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ + 50 ccm der Titan- und 3.5 ccm der Zirkonlösung gaben:

0.1041 g Fe_2O_3 (ber. 0.1035 g), 0.0765 g TiO_2 (ber. 0.0770 g) und 0.0077 g ZrO_2 (ber. 0.0074 g).

V. 0.5071 g $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ + 14 ccm Titan- und 1.0 ccm Zirkonlösung gaben:

0.1038 g Fe_2O_4 (ber. 0.1034 g), 0.0212 g TiO_2 (ber. 0.0216 g) und 0.0024 g ZrO_2 (ber. 0.0021 g).

Also auch in diesen extremen Fällen stimmen die erhaltenen Zahlen sehr genau mit den angewandten überein. Wenn die gefundenen Mengen aus einem Gramm Gestein herrührten, würden obige Zahlen in Prozenten ausgedrückt lauten:

Gef.	10.38 %	Fe_2O_3	(ber. 10.34 %)
„	2.12 „	TiO_2	(„ 2.16 „)
„	0.24 „	ZrO_2	(„ 0.21 „);

eine Abweichung würde sich also erst in der zweiten Dezimale bemerkbar machen.

In letzter haben wir noch gefunden, daſs sich Titan gemeinsam mit Zirkon bei Gegenwart von Natriumacetat auch aus eisen- und manganhaltiger Lösung durch Kochen ausfällen läſst; ob dies in allen Fällen möglich ist, und ob sich auch andere Elemente in dieser Weise gleichzeitig mit Titan so abscheiden lassen, soll demnächst weiter geprüft werden.

Heidelberg, Privatlaboratorium von Prof. M. Dittrich.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1904.

Zur Berechnung der Atomgewichte.

Von

JULIUS MEYER.

Um das Atomgewicht eines Elementes möglichst genau zu bestimmen, führt man bekanntlich nicht nur eine einzige Bestimmung nach einer einzigen Methode aus, sondern man wendet zur Erhöhung der Sicherheit des Resultates verschiedene Methoden an und macht nach jeder Methode eine ganze Reihe von Bestimmungen. Die Resultate weichen nun aber fast ohne Ausnahme mehr oder weniger voneinander ab, wie man selbst bei den so überaus exakten Untersuchungen von J. S. STAS finden kann. Wir stehen also vor der Aufgabe, aus den verschiedenen Werten für die Atomgewichte, die sich aus den verschiedenen Reihen der verschiedenen Methoden ergeben, einen Wert zu ermitteln, der sich als der wahrscheinlichste erweist. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung und demgemäfs auch die Fehlerrechnung können wir nur in einigen wenigen Fällen anwenden, da die Anzahl der Bestimmungen im allgemeinen zu gering ist, um einen einwandsfreien Gebrauch jener Methoden zu gestatten. Aus diesem Grunde ist auch die Angabe des wahrscheinlichen oder des mittleren Fehlers der Atomgewichte ziemlich wertlos und, wie OSTWALD[1] bemerkt hat, nur ein Mafsstab für die Geschicklichkeit des Experimentators, nicht aber für die Zuverlässigkeit der Methode.

Wollen wir nun aus sämtlichen vorhandenen Bestimmungen den besten Wert für das Atomgewicht eines Elementes ermitteln, so verfährt man wohl am besten, wenn man zuerst den wahrscheinlichsten Wert aus sämtlichen nach ein- und derselben Methode ausgeführten Untersuchungen bestimmt und dann die Werte jeder Methode zu einem Endresultate kombiniert.

[1] OSTWALD, Lehrbuch, 2. Aufl., I, S. 30.

Was die Auswertung des Atomgewichtes aus mehreren Resultaten einer Methode anbetrifft, so sind bisher zwei Rechnungsmethoden gebräuchlich gewesen.

STAS, VAN DER PLAATS und CLARKE bestimmen aus jedem einzelnen Versuche das Atomgewicht und nehmen dann aus sämtlichen Resultaten derselben Methode das arithmetische Mittel. „J'ai regardé comme le rapport le plus vraisembleble la moyenne arithmétique entre toutes les déterminations d'une même nature.“[1] Ein derartiges Verfahren ist jedoch nur unter der Voraussetzung zulässig, daſs die einzelnen Werte gleiche Zuverlässigkeit haben. Da nun die verschiedenen Versuche nicht als gleichwertig betrachtet werden können, sondern einigen ein gröſseres Maſs von Zuverlässigkeit zugeschrieben werden muſs als anderen, so ist die Anwendung des arithmetischen Mittels im allgemeinen nicht einwandsfrei. Denn je unzuverlässiger ein Resultat ist, einen desto geringeren Einfluſs darf es auf den Endwert haben. Der Wert der einzelnen Bestimmungen hängt von den Versuchsfehlern usw. ab, die ihrerseits wiederum von den Versuchsbedingungen beeinfluſst werden. Es darf also das arithmetische Mittel nur in dem besonderen Falle genommen werden, daſs sämtliche Bestimmungen die gleiche Zuverlässigkeit besitzen. Wir dürfen diesen fast niemals vorkommenden Fall daher nur als einen Spezial- und Grenzfall einer allgemeinen Erscheinung betrachten. Da demnach die Auswertung des wahrscheinlichsten Wertes durch das arithmetische Mittel nicht fehlerfrei ist, so müssen wir die Berechnungen von STAS, VAN DER PLAATS und CLARKE mit einer gewissen Reserve betrachten.

Der Einfluſs der verschiedenen Fehler bei den Bestimmungen ist von OSTWALD[2] und von SEBELIEN[3] genauer berücksichtigt worden. Man kann die Fehler, welche die meistens nur geringen, wenn auch nicht zu vernachlässigenden Differenzen der einzelnen Bestimmungen veranlassen, in konstante und zufällige Fehler einteilen. Die konstanten Fehler rühren von der Unreinheit der Substanzen her, vom unvollständigen Verlauf der Reaktionen usw. Sie sind jeder Methode eigentümlich und deshalb muſs man zur Bestimmung eines Atomgewichtes verschiedene Methoden benutzen. Zu den zufälligen Fehlern gehören in erster Linie die Wägungsfehler. Da man bei

[1] VAN DER PLAATS, *Ann. chim. phys.* [6] 7, 499—532.
[2] W. OSTWALD, Lehrbuch, 2. Aufl., I, S. 25 u. f.
[3] SEBELIEN, Beiträge z. Gesch. der Atomgew., S. 56.

Atomgewichtsbestimmungen wohl ausschliefslich mit guten Wagen arbeitet und die absolute Gröfse der Wägungsfehler bei verschiedenen Gewichten annähernd konstant bleibt, so kann man annehmen, dafs der relative Wägungsfehler mit steigender Substanzmenge abnimmt, dafs er der Substanzmenge umgekehrt proportional ist. Wächst also die Substanzmenge von 1 auf 10, so nimmt der relative Wägungsfehler im Verhältnis 10:1 oder $1 : {}^1/_{10}$ ab. Da die absoluten Wägungsfehler demnach von den gewogenen Mengen unabhängig sind, so kann man zur Berechnung des besten Wertes die Methode der kleinsten Quadrate benutzen, indem man die Summe der Fehlerquadrate der einzelnen Bestimmungen einer Reihe gleich Null setzt.

Liefert uns eine Versuchsreihe die Beziehungen

$$a_1 = x \cdot b_1, \; a_2 = x b_2 \text{ usw.},$$

so ergibt sich der beste Wert in diesem Falle, wo nur Wägungsfehler in Betracht kommen, wenn wir diese Beziehungen umformen in

$$a_1 b_1 = x \cdot b_1^2, \; a_2 b_2 = x b_2^2 \text{ usw.},$$

woraus dann durch Summierung weiter folgt

$$a_1 b_1 + a_2 b_2 + \ldots = x(b_1^2 + b_2^2 + \ldots)$$

oder

$$x = \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + \ldots}{b_1^2 + b_2^2 + \ldots} = \frac{[ab]}{[b^2]},$$

wo die eckige Klammer die Summe der einzelnen Glieder angeben soll.

Die Berechnung der besten Werte nach dieser Methode aus ihren Untersuchungen ist von Erdmann und Marchand ausgeführt worden.

Da wir nun aber neben den Wägungsfehlern auch noch andere zufällige Fehler haben, welche die ersten häufig übersteigen, so müssen wir auch diese in Betracht ziehen und es fragt sich, ob diese Fehler in irgendwelcher Beziehung zur angewendeten Substanzmenge stehen. Sebelien meint, dafs diese Fehler, zur denen er die Undichtigkeit der Apparate, die Kondensation von Luft und von Feuchtigkeit zählt, nicht immer von den gewogenen Substanzmengen abhängig wären. Ostwald geht noch weiter und glaubt, dafs derartige Fehler proportional den Gewichten wären und dafs

ihr relativer Betrag daher unabhängig von der angewendeten Substanzmenge sei. Aus einer Berechnung der STASschen Daten durch OSTWALD geht hervor, dafs die Versuche unzweifelhaft um so genauer ausfallen, je gröfser unter sonst gleichen Umständen das Gewicht der verarbeiteten Substanzmenge ist, und dafs daher die Güte oder der Wert einer Bestimmung proportional der benutzten Substanzmenge ist. Aus diesem Grunde addiert OSTWALD zur Bestimmung des besten Wertes die Substanzmengen, so dafs sich ergibt

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = x(b_1 + b_2 + b_3 + \ldots)$$

oder

$$x = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \ldots}{b_1 + b_2 + b_3 + \ldots} = \frac{[a]}{[b]}.$$

Dieselbe Formel benutzt auch SEBELIEN, der nach einem Vorschlage LUDWIG OPPERMANNS die Fehler den Quadratwurzeln der gemessenen Gröfsen proportional setzt. Aus der Beziehung, $a_1 = x \cdot b_1$, erhält man dann

$$\frac{a_1}{\sqrt{b_1}} = x \frac{b_1}{\sqrt{b_1}}$$

und durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich dann daraus

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = x(b_1 + b_2 + b_3 + \ldots)$$

oder wie oben

$$x = \frac{[a]}{[b]}.$$

Diese Methode ist sowohl von OSTWALD und von SEBELIEN, wie auch von L. MEYER und K. SEUBERT benutzt worden.

Eine andere Rechnungsmethode hat schliefslich G. HINRICHS[1] angegeben. Er geht bei seiner Neuberechnung der STASschen Versuche, speziell bei der Überführung von Kaliumchlorat in Chlorkalium auf trockenem und auf feuchtem Wege, von der Annahme aus, dafs sich das Atomgewicht des zu berechnenden Sauerstoffes bei diesen Versuchen als eine Funktion der angewendeten Chloratmengen darstellt. Er extrapoliert mit Hilfe von Kurven einen Wert für den Sauerstoff, dem sich die beiden Versuchsreihen (auf trockenem und auf nassem Wege) mit steigenden Mengen nähern. Für diesen

[1] G. HINRICHS, *Compt. rend.* 115, 1074.

Fall und ebenso für die Besprechung des Atomgewichtes des Bleis[1] können wir die Voraussetzung, dafs nämlich den mit den gröfseren Mengen angestellten Versuchen auch die besseren Resultate entsprechen, als richtig anerkennen. Und mit Recht kann HINRICHS schreiben: „J'ai crois avoir démontré que les meilleurs analyses chimiques, comme celles des STAS, ne nous permettent point d'appliquer la méthode des moyennes, dont on fait universellement usage.“ Es ist jedoch zu bemerken, dafs die HINRICHSschen Kurven, welche die Abhängigkeit der Atomgewichte des O und Pb von den angewendeten Mengen darstellen, nicht von einer gewissen Willkür frei sind. Daher kann ich auch nicht die Ansicht HINRICHS teilen, dafs wir uns mit steigenden Gewichtsmengen einem Grenzwerte der Atomgewichte nähern, während wir uns bei geringeren Mengen in einer Richtung davon entfernen. Als verfehlt ist ferner eine andere Voraussetzung in der allgemeinen Methode HINRICHS zur Berechnung der Atomgewichte[2] zu betrachten. „Les poids atomiques de presque tous les éléments sont très voisins de nombres entiers; pour les autres, tels que Cu, Cl, la valeur est voisin d'un nombre et demi.“ Diese Voraussetzung trifft durchaus nicht zu, wie die Atomgewichte des Se, Si u. a. beweisen. Wir müssen daher die HINRICHSsche Limitationsmethode zur Berechnung der Atomgewichte als verfehlt betrachten, da sie auf nichtzutreffenden Voraussetzungen beruht. Ferner ist auch die Annahme des amerikanischen Autors hinfällig, dafs die wahren Atomgewichte runde Zahlen seien.

Zur Ermittelung des besten Wertes einer Versuchsreihe bleiben demnach nur die beiden Methoden übrig, welche durch OSTWALD und durch CLARKE repräsentiert werden. Als ich diese verschiedenen Methoden bei denselben Versuchsreihen anwandte, da ergaben sich Werte, die häufig nicht unerheblich voneinander abwichen. Derartige Differenzen zeigt auch die CLARKEsche[3] Zusammenstellung der Werte, die verschiedene Rechner nach ihren Methoden aus denselben Versuchsreihen STAS erhalten haben. Man kann für die meisten Atomgewichte einen Wert angeben, der bis auf eine Kleinigkeit unsicher ist. Es wird nun diejenige Rechenmethode die beste und vorteilhafteste sein, welche uns Werte liefert, die diesem sichersten Werte am nächsten kommen. Da die bisher besprochenen Methoden nun Werte ergeben, die dem sichersten bald näher, bald

---

[1] G. HINRICHS, *Compt. rend.* **116**, 431.
[2] G. HINRICHS, *Compt. rend.* **116**, 695. 753; **130**, 1712; **131**, 34.
[3] F. W. CLARKE, Recalculation of the Atomic Weights, S. 57.

ferner stehen, so habe ich mich nach einem neuen Wege zur Berechnung umgesehen, dessen Resultate fast immer näher auf den besten Wert hinweisen als die älteren Methoden. Aus diesem Grunde will ich meine Weise der Auswertung einer Versuchsreihe im folgenden darlegen.

Bezeichnen wir mit M_1, M_2, M_3 usw. die Gewichtsmengen (oder Volumina) irgendeines Stoffes, den wir durch Umsetzung eines anderen Stoffes von den Gewichtsmengen U_1, U_2, U_3 usw. erhalten, so besteht zwischen den entsprechenden Stoffmengen Proportionalität und wir können setzen

$$M = a \cdot U,$$

wo also a eine Konstante ist, die wir möglichst genau zu bestimmen suchen. Aus a läfst sich dann auf irgendeine Weise, die ganz allein von der betreffenden Reaktion abhängt, das gesuchte Atomgewicht berechnen.

Wenn wir eine gröfsere Reihe von Messungen zur Bestimmung von a vornehmen, so erhalten wir verschiedene Werte für a. Sie sind sämtlich mit kleinen Fehlern behaftet und wir stehen vor der Aufgabe, den wahrscheinlichsten Wert für a herauszufinden. Wir haben also experimentell gefunden

$$a_1 = \frac{M_1}{U_1} \quad a_2 = \frac{M_2}{U_2} \quad a_3 = \frac{M_3}{U_3} \quad \text{usw.}$$

Wie üblich, unterscheiden wir konstante und zufällige Fehler. Die ersteren, wie z. B. gleichmäfsige Verunreinigung von M durch Spuren eines anderen Stoffes, treten in sämtlichen Versuchen proportional M auf und haben nur in verschiedenen Versuchsreihen verschiedene Gröfsen. Da die zufälligen Fehler aber in jeder Reihe konstant sind, können wir sie nur durch Ansetzen neuer Versuchsreihen mit neuem Material oder durch Änderung der Versuchsmethoden eliminieren. Anders verhält es sich mit den zufälligen Fehlern, die man durch Rechnung eliminieren mufs. Zu den zufälligen Fehlern gehören die Wägungsfehler, von denen schon oben gezeigt wurde, dafs sie den Gewichtsmengen umgekehrt proportional sind. Dasselbe können wir aber auch annähernd von den übrigen zufälligen Versuchsfehlern behaupten. Je gröfser also die Substanzmenge ist, desto geringer ist der Einflufs dieser Fehler und desto gröfser ist die Zuverlässigkeit der Beobachtung. In Übereinstimmung mit der Ostwaldschen Berechnung kommen wir also zu dem Satze, dafs

der Wert einer Bestimmung mit der Menge der benutzten Substanz steigt. Da also den verschiedenen Werten von a verschiedene Zuverlässigkeit zukommt, so müssen wir bei Ermittelung des besten Wertes von a die Güte jeder Beobachtung, d. h. das „Gewicht“ von a mit in Betracht ziehen, das wir proportional M setzen. Wir setzen deshalb:

$$a[M] = a_1 M_1 + a_2 M_2 + a_3 M_3 + \dots$$

oder

$$a = \frac{a_1 M_1 + a_2 M_2 + a_3 M_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots}$$

und da $a = \frac{M}{U}$ ist, so folgt schliefslich

$$a = \frac{\frac{M_1^2}{U_1} + \frac{M_2^2}{U_2} + \frac{M_3^2}{U_3} + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \frac{\left[\frac{M^2}{U}\right]}{[M]}.$$

Um die Brauchbarkeit meiner Methode zu illustrieren, gebe ich eine Neuberechnung des Atomgewichtes des Schwefels aus sämtlichen Daten und zum Vergleich damit die Werte, die nach der Methode von Ostwald und von Clarke erhalten werden. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, habe ich stets Ag = 107.93, Cl = 35.45, Na = 23.05, C = 12.011 gesetzt, bezogen auf O = 16.

1. Dumas:

9.9398 g Ag	verbrauchen	1.478 g S.	
9.962 g Ag	„	1.4755 g S.	
30.637 g Ag	„	4.546 g S.	
30.936 g Ag	„	4.586 g S.	
30.720 g Ag	„	4.554 g S.	
Berechnung nach	O	Cl	M
	32.004	31.998	32.004.

2. Stas:

59.4225 g Ag	lieferten	68.24825 g Ag_2S.	
104.1390 g Ag	„	119.6078 g Ag_2S.	
191.9094 g Ag	„	220.4158 g Ag_2S.	
150.0000 g Ag	„	172.2760 g Ag_2S.	
249.076 g Ag	„	286.0610 g Ag_2S.	
	32.088	32.060	32.0610

3. COOKE:

7.5411 g Ag_2S	verloren	0.9773 g S.		
5.0364 g Ag_2S	„	0.6524 g S.		
2.5815 g Ag_2S	„	0.3345 g S.		
2.6130 g Ag_2S	„	0.3387 g S.		
2.5724 g Ag_2S	„	0.3334 g S,		
	32.136	32.137	32.136.	

4. STRUVE:

5.1860 g Ag_2SO_4	lieferten	3.5910 g Ag.		
6.0543 g Ag_2SO_4	„	4.1922 g Ag.		
8.6465 g Ag_2SO_4	„	5.9858 g Ag.		
11.6460 g Ag_2SO_4	„	8.0608 g Ag.		
9.1090 g Ag_2SO_4	„	6.3045 g Ag.		
9.0669 g Ag_2SO_4	„	6.2778 g Ag.		
	31.952	31.941	31.954.	

5. STAS:

72.137 g Ag_2SO_4	lieferten	49.919 g Ag.		
60.251 g Ag_2SO_4	„	41.692 g Ag.		
81.023 g Ag_2SO_4	„	56.071 g Ag.		
83.115 g Ag_2SO_4	„	57.523 g Ag.		
55.716 g Ag_2SO_4	„	38.5595 g Ag.		
	32.061	32.058	32.062.	

6. BERZELIUS:

6.6075 g AgCl	lieferten	5.715 g Ag_2S.		
9.2323 g AgCl	„	7.98325 g Ag_2S.		
10.1775 g AgCl	„	8.80075 g Ag_2S.		
	32.117	32.108	32.108.	

7. RICHARDS:

1.29930 g Na_2CO_3	lieferten	1.74113 g Na_2SO_4.		
3.18620 g Na_2CO_3	„	4.26790 g Na_2SO_4.		
1.01750 g Na_2CO_3	„	1.36330 g Na_2SO_4.		
2.07680 g Na_2CO_3	„	2.78260 g Na_2SO_4.		
1.22427 g Na_2CO_3	„	1.63994 g Na_2SO_4.		
1.77953 g Na_2CO_3	„	2.38465 g Na_2SO_4.		
2.04412 g Na_2CO_3	„	2.73920 g Na_2SO_4.		
3.06140 g Na_2CO_3	„	4.10220 g Na_2SO_4.		
	32.072	32.0715	32.0704.	

Ein Vergleich der Werte zeigt, dafs die nach der neuen Methode erhaltenen sich einem bei 32.06 liegenden Mittelwerte besser anpassen, als die nach den beiden anderen Methoden berechneten.

Noch deutlicher wird die Überlegenheit der neuen Berechnungsweise, wenn man aus jeder der sieben Versuchsreihen den Wert heraussucht, der 32.06 am nächsten liegt und diesem 1 Punkt zuerkennt oder $^1/_2$ Punkt, wenn das Resultat doppelt vorkommt. Dann erhalten O = 2, Cl = $1^1/_2$, M = $3^1/_2$ Punkte.

Die besten Werte jeder Versuchsreihe, die man nach der neuen Methode erhalten hat, werden schliefslich, wie üblich, nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung kombiniert, wobei ihr „Gewicht" umgekehrt proportional dem Quadrate der wahrscheinlichen Fehler gesetzt wird.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1904.

Das Atomgewicht des Siliciums.

Von

W. Becker und Julius Meyer.

Mit 4 Figuren im Text.

Das Silicium gehört mit zu den Elementen, deren Atomgewicht schon in der ersten Stelle nach dem Komma mit merklicher Unsicherheit behaftet ist. Trotzdem das Silicium uns in der Natur auf Schritt und Tritt begegnet, trotzdem es eine so überaus wichtige Rolle in der Natur spielt, haben sich nur sehr wenig Forscher mit der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes beschäftigt. Es war daher wohl angebracht, eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Siliciums vorzunehmen. Denn von den älteren Untersuchungen entspricht keine den Anforderungen, welche die heutige Chemie an die Bestimmung dieser Konstanten stellt, und die letzte Arbeit, von Thorpe und Young, hat einen Wert geliefert, der wohl der Revision wert ist. Überdies hatte die Intern. Atomgewichtskommission zu einer Neubestimmung aufgefordert. Da uns schliefslich das Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg mehrere Kilogramm eines aufserordentlich reinen Siliciumtetrachlorids zur Verfügung stellte, so haben wir mit Benutzung aller Hilfsmittel der modernen Chemie eine neue Untersuchung ausgeführt.

Der Ausführung der Experimente zur Bestimmung des Atomgewichts sowohl des Siliciums, als auch einiger anderer Elemente, welche der eine von uns schon früher ausgeführt hat,[1] lagen folgende leitende Gedanken zugrunde. Es handelt sich bei den Atomgewichtsbestimmungen in erster Linie um die Messung der Gewichtsmengen von Substanzen vor und nach einer Reaktion. An dieser Reaktion sind aufser dem zu bestimmenden Elemente auch noch andere beteiligt, welche nachher bei der Auswertung des Atom-

[1] Julius Meyer, *Z. anorg. Chem.* **31**, 391; **36**, 313; *B. B.* **35**, 1591.

gewichts wieder auftreten. Man mufs daher stets darauf hinzielen, dafs in den zu messenden Substanzmengen, deren Reinheit, Homogeneität u. s. w. von der Kunst des Chemikers abhängt, nur noch solche Elemente vorkommen, deren Atomgewichte möglichst genau bekannt sind. Leider verfügen wir nur über sehr wenige Elemente, deren Atomgewichte, in deren Werten die zweite Dezimale noch einigermafsen sicher ist. In der vorliegenden Untersuchung setzen wir unter Berücksichtigung, dafs Clarke, Stas, Ostwald, von der Plaats, Thomsen, Sebelien und Hinrichs je nach Art der Berechnung mit Rücksicht auf Fehler u. s. w. etwas voneinander abweichende Werte erhalten haben, mit Bezug auf die Sauerstoffbasis

$$\begin{aligned} O &= 16, \\ Ag &= 107.93, \\ Cl &= 35.45, \\ Br &= 79.95. \end{aligned}$$

Eine weitere Bedingung der Erhöhung der Sicherheit der Resultate ist, dafs von diesen Elementen nur wenige in den Ausgangs- und Reaktionsprodukten enthalten sind. Denn mit jedem neuen Elemente wird auch eine neue Unsicherheit in die zu bestimmende Zahl hineingetragen. Man arbeitet daher am vorteilhaftesten, wenn man aufser dem zu bestimmenden Elemente nur noch Sauerstoff und ev. eins der genau bestimmten Elemente benutzt. Diese Forderung ist auch in unserer Untersuchung erfüllt, da neben Silicium und Sauerstoff nur noch Chlor auftritt. Hat man ferner die Wahl zwischen mehreren Elementen, deren Atomgewicht gleichmäfsig genau bestimmt worden ist, so mufs man die Auswahl so treffen, dafs die Versuchsfehler möglichst gering werden. Wir hatten die Wahl zwischen Siliciumtetrachlorid und Siliciumtetrabromid, welches von Thorpe und Young benutzt worden ist. Auf Grund der Fehlerrechnung haben wir das Chlorid in Arbeit genommen.

Setzen wir nämlich die Menge des Halogen gleich A, die des Sauerstoffs gleich B, und geben ferner a Teile der Siliciumhalogenverbindung p Teile Siliciumdioxyd, so ergibt sich das Atomgewicht des Siliciums aus der Proportion

$$(X + A):(X + B) = a:p.$$

Setzen wir nun das aus den Messungen hervorgehende Verhältnis $\frac{p}{a} = v$, so wird

$$X = \frac{vA - B}{1 - v}.$$

Ist der absolute Fehler des Aomgewichts gleich dX, so ist der relative $F = \frac{dX}{X}$ und zwar ergibt sich

$$F = \frac{dX}{X} = \frac{A - B}{(1 - v)(Av - B)} \cdot dv$$

Da A und B konstant sind, so hängt der Fehler nur von v ab. Da aber $v = \frac{\mathrm{Si} + B}{\mathrm{Si} + A}$ ist, so ist die Gröfse des Fehlers zuletzt doch auf diese beiden Konstanten zurückzuführen. Die OSTWALDsche Ansicht,[1] dafs A und B möglichst verschieden zu wählen sind, um den Fehler zu einem Minimum zu machen, ist jedoch nicht richtig. Setzen wir nämlich, um einen Überblick über die Abhängigkeit des relativen Fehlers von A und B zu gewinnen, Si gleich einer Konstanten, so wird

$$F = \frac{dX}{X} = \frac{\mathrm{Si} + A}{\mathrm{Si}(A - B)} dv.$$

Die Bedingungen dafür, dafs F ein Minimum wird, ergeben sich leicht aus der Maxima- und Minimarechnung. Es sei hervorgehoben, dafs es nicht allein auf die Differenz $(A - B)$ ankommt, wie OSTWALD meint, sondern auch auf das Verhältnis von $\mathrm{Si}:A$ und $\mathrm{Si}:(A - B)$. Setzen wir in der Gleichung für den relativen Fehler des Atomgewichts die Werte für Chlor und Brom ein, so ergibt sich

$$F = 9 \cdot dv$$
$$F = 15 \cdot dv,$$

d. h., wird bei der Bestimmung des Verhältnisses von Siliciumtetrachlorid zum Dioxyd ein Fehler von 1 % gemacht, so tritt das Atomgewicht mit einem Fehler von 9 % auf, während beim Siliciumtetrabromid der Fehler sogar das Fünfzehnfache erreicht. Es ist also aus diesen Grunde unbedingt das Chlorid dem Bromid vorzuziehen.

Eine weitere Forderung bei der Bestimmung von Atomgewichten ist, dafs die chemischen Reaktionen möglichst glatte und einfache, in einem einzigen Prozesse verlaufende sind. Daher ist die Bildung von

---

[1] W. OSTWALD, Lehrb., 2. Aufl., I, S. 25.

Zwischenprodukten zu vermeiden, die etwa isoliert und von neuem umgesetzt werden müssen.

Eine direkte Bestimmung ist ferner einer indirekten vorzuziehen. Denn es ist unzweifelhaft vorteilhafter, wenn die Verbindung des zu bestimmenden Elementes in eine andere umgesetzt wird, die wiederum das in Frage kommende Element enthält und gewogen wird, als wenn der andere oder die anderen Bestandteile der Ausgangsverbindung auf irgendwelche Weise bestimmt werden und aus ihrer Menge dann das Atomgewicht zurückberechnet wird. Daher sind z. B. die Atomgewichtsbestimmungen des Si, welche auf der Bestimmung des Gehaltes des Tetrachlorids von Cl beruhen, mit einer gröfseren Unsicherheit behaftet als solche, wo das Tetrachlorid und das daraus entstehende Dioxyd gewogen werden.

Was nun schliefslich die Methode der Analyse anbetrifft, so hat die Gewichtsanalyse wohl stets den Vorzug. Denn die andern Methoden, welche auf Titrationen, Messungen von Gasvolumen u. s. w. beruhen, sind ja nur indirekte Wägungsanalysen, weil der Herstellung von Titrierlösungen, der Feststellung der Gasvolumina u. s. w. stets Wägungen zugrunde liegen. In unserm Falle verbot sich eine Titration auch aus dem Grunde, weil die entstehende Kieselsäure den Endpunkt der Titration der entstandenen Salzsäure nicht mit voller Schärfe erkennen läfst. Aus demselben Grunde erhielten auch THORPE und YOUNG kein einwandsfreies Resultat bei der Umsetzung des $SiBr_4$ in AgBr durch Titration.

Die Versuche, das Atomgewicht des Siliciums zu bestimmen, gehen schon weit zurück. Die erste planmäfsige Untersuchung hat BERZELIUS[1] ausgeführt, während die ersten verwertbaren Daten von JOHN DAVY herrühren. BERZELIUS bestimmte im Siliciumeisen, das er durch Zusammenschmelzen von Eisen, Kieselsäureanhydrid und Kohlenstoff erhalten hatte, die bei der Auflösung entstehende Menge Siliciumdioxyd. Der Gehalt des Siliciumeisens an Silicium wurde auf einem ziemlich umständlichen Wege durch Bestimmung des Eisens, des Kohlenstoffs u. s. w. ermittelt. Bei einer derartig komplizierten Methode ist es natürlich auch nicht weiter wunderbar, wenn die Resultate voneinander in weiten Grenzen differieren. Aus seinem ersten Versuche berechnet er, dafs das Kieselsäureanhydrid

[1] J. BERZELIUS, *Gilb. Ann.* **36** (1810), 89; **40** (1812), 265. — *Schweigg.* **23** (1818), 277.

[2] J. DAVY, *Schweigg.* **11**, 215. Anmerkg.

38 % Si und 62 % O enthalte.

Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Si = 19.61. Berzelius nahm mit Recht an, dafs der Sauerstoffgehalt zu hoch gefunden sei, und machte eine neue genauere Bestimmung auf ganz analoge Weise. Das Resultat war, dafs 54.66 Teilen Silicium im Kieselsäureanhydrid 45.34 Teile Sauerstoff entsprechen. Daraus folgt Si = 26.32. Nach Anbringung einer Korrektur gehen diese Werte über in 51.5 Si, 49.5 O und Si = 30.50.

In einem anderen Versuche erhielt Berzelius

52.25 Si. 47.75 O und Si = 29.00.

Die nächsten Bestimmungen rühren von Strohmeyer[1] her. Er schlug denselben Weg wie Berzelius ein und fand nach mehreren Analysen in den verschiedenen Varietäten des Siliciumeisens folgenden Gehalt an

	I	II	III	IV_α	IV_β
Fe	85.3528	87.4306	91.1526	95.2119	96.1782
C	5.3957	4.6000	3.3644	2.0846	1.0800
SiO_2	20.1445	17.3161	12.5441	6.5303	4.8090.

Die sich hieraus ergebenden Werte liegen zwischen 20 und 42.6. Strohmeyer fafst die Versuche IV_α und IV_β zusammen, woraus sich dann im Mittel der Gehalt des Siliciumdioxyds an Si zu 46.0069 ergibt. Si = 27.247.

Einige Jahre später veröffentlichte Berzelius[2] neue Versuche Er behandelte Kieselsäure nach dem Vorgange J. Davys mit Flufssäure und suchte die Zusammensetzung der Siliciumfluorwasserstoffsäure zu bestimmen. Die Resultate fielen sehr verschieden aus. Auf 100 Teile Flufssäure kamen 128—147 Teile Kieselsäure. Das Atomgewichts des Si läfst sich natürlich aus derartig differierenden Werte nicht mit Sicherheit berechnen.

Berzelius analysierte nun ein Tonerdesilikat, das er durch Zusammenschmelzen von Tonerde und Kieselsäure und kohlensaurem Kali dargestellt hatte. Der Sauerstoffgehalt des Kieselsäureanhydrids ergibt sich daraus zu 50.359, entsprechend Si = 31.6.

Schliefslich analysierte der unermüdliche Forscher noch einen sehr reinen Ichtyophtalm von Utö. Aus zwei Versuchen ergab sich

[1] Strohmeyer, *Gilb. Ann.* 37, 335; 38, 329.
[2] Berzelius, *Schweigg. J.* 23, 277.

Si	49.641	49.716
O	50.359	50.284
SiO_2	100.000	100.000

und daraus das Atomgewichts des Si zu 31.28 und 31.37.

Nicht bessere Resultate erzielte BERZELIUS schliefslich bei der direkten Oxydation des Siliciums.[1] Die sich hierbei ergebenden Werte liegen zwischen 29.5 und 30.4.

Der nächste Forscher, der sich mit der Atomgewichtsbestimmung des Si abmühte, war PELOUZE.[2] Er schlug einen neuen Weg ein und bestimmte den Gehalt des $SiCl_4$ an Chlor. Das abgewogene Chlorid wurde in ein Fläschchen eingeschmolzen und durch heftiges Schütteln in einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt zerbrochen. Wenn die Reaktion vorbei war, wurde die Silberlösung zu Ende titriert. Die Resultate waren folgende:

2.9595 g Ag wurden gefällt durch 1.167 g $SiCl_4$
3.6850 g Ag „ „ „ 1.454 g „

Daraus ergibt sich als Mittel beider Versuche Si = 28.46. Es ist jedoch zu beachten, dafs dieses Resultat das Mittel von zwei nicht unerheblich differierenden Werten ist, 28.399 und 28.521. Ferner hat PELOUZE mit recht minimalen Mengen gearbeitet und wahrscheinlich ein nur mäfsig reines Produkt in den Händen gehabt. Allzu grofsen Wert können wir also diesem Resultat nicht beilegen.

Etwas niedrigere Werte hat dann DUMAS[3] erhalten, als er $SiCl_4$ durch Wasser zersetzte und die entstandene Salzsäure durch Silberlösung fällte und wog.

2.899 g $SiCl_4$ gaben 7.3558 g AgCl.

Nach sorgfältiger Reinigung des Ausgangsmaterials ergaben

1.242 g $SiCl_4$	3.154 g AgCl
3.221 g „	8.1875 g „

Daraus folgt Si = 28.12 und 27.88.

Eine Kritik dieser Arbeit erübrigt sich wohl, da die beiden gefundenen Werte zu sehr voneinander abweichen.

[1] J. BERZELIUS, Lehrbuch, 3 (1827), 118.
[2] PELOUZE, *Compt. rend.* 20 (1845), 1047; *Journ. prakt. Chem.* **35**, 73.
[3] DUMAS, *Ann. chim. phys.* 55, 129.

Im Jahre 1861 publizierte J. SCHIEL[1] eine Abhandlung, welche zwei Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts des Si enthält. SCHIEL erhielt aus

$$1.9830 \text{ g } SiCl_4 \qquad 6.695 \text{ g } AgCl,$$

woraus sich Si = 28,279 ergibt. Die Übereinstimmung der beiden Werte 28.249 und 28.308 ist eine recht gute. SCHIEL sagt jedoch nichts über die Reinheit des verwendeten Chlorsiliciums. Ferner sind die verbrauchten Mengen sehr gering. Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs SCHIEL die ammoniakalische wässerige Lösung des Siliciumtetrachlorids bis fast zum Sieden erhitzt hat. Es ist fraglich, ob ihm hierbei nicht etwas Salzsäure entwichen ist, wodurch dann für Si ein zu hohes Atomgewicht resultieren würde.

Die letzte Bestimmung des Atomgewichts des Siliciums wurde von THORPE und YOUNG[1] ausgeführt. Sie zersetzten Siliciumtetrabromid durch Wasser und wogen das entstandene Siliciumdioxyd. Das Siliciumtetrabromid siedete bei 153° und war klar und farblos. Es wurde mittels eines komplizierten Apparates in kleine gewogene Kölbchen gefüllt, die dann in einer gröfseren verschlossenen Glasflasche zertrümmert wurden. Es ist zu bemerken, dafs die Reinheit des Bromids angezweifelt werden mufs. Denn bei dem komplizierten Umfüllen in die kleinen Kölbchen kommt dasselbe in der Siedehitze mit Gummistoffen usw. in Berührung, wodurch unzweifelhaft Verunreinigungen entstehen. Wie wir gefunden haben, wird Gummi durch Chlorsilicium sogar in der Kälte binnen kurzer Zeit angegriffen. THORPE und YOUNG wiegen ferner die Glassplitter des zertrümmerten Kölbchens zurück, nachdem dieselben von anhaftender Kieselsäure befreit worden waren. Nach unsern Erfahrungen ist eine solche Reinigung aber ganz aufserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich. Hierfür spricht auch, dafs die beiden englischen Forscher stets Differenzen zwischen dem ursprünglichen Gewichte und dem des zertrümmerten Fläschchens gefunden haben. Die Gewichtsmengen des angewendeten Bromsiliciums bewegen sich zwischen 6 und 15 g, die Gewichtsmengen des erhaltenen Siliciumdioxyds zwischen 1 und 2.7 g. Neun Versuche ergaben folgende Resultate:

---

[1] THORPE und YOUNG, *Chem. Soc.* 1887, 576.

bei H = 1	28.347	28.325
	28.308	28.429
	28.347	28.366
	28.352	28.364.
	28.243	

Das Mittel daraus ist nach der OSTWALDschen Methode 28.332 Auf die Sauerstoffbasis umgerechnet ergibt sich nach der OSTWALDschen Methode 28.443, nach der in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen Methode des einen von uns 28.395, während die CLARKEschen Methode 28.408 ergibt. Die Bestimmung von THORPE und YOUNG ist bisher als die beste betrachtet worden und mit Recht. Auf ihre Mängel haben wir soeben und weiter vorn hingewiesen.

Das Siliciumtetrachlorid, welches uns in liberalster Weise vom Konsortium für Elektrochemische Industrie in Nürnberg zur Verfügung gestellt worden war, war laut Angabe frei von Eisen und Chlor. Es befand sich in zugeschmolzenen Flaschen von ungefähr 1 kg Inhalt. Die Flüssigkeit war vollkommen klar, bis auf die eine Flasche, in welcher einige trübe Teilchen umherschwammen, deren Natur jedoch nicht festgestellt werden konnte. Der Siedepunkt lag konstant bei 56.5°. Um eine Reihe von Versuchen ausführen zu können, wurde das Siliciumtetrachlorid in mehrere Portionen geteilt. Zu diesem Zwecke wurden vier hintereinander geschaltete ⌐⊔⌐-förmige Röhren von je zirka 250 ccm Inhalt sorgfältigst durch Erwärmen und Durchleiten von Luft, die durch konz. H_2SO_4 und P_2O_5 gegangen war, getrocknet. Dann wurde die Spitze einer Siliciumtetrachloridflasche angefeilt und durch sauberen Vakuumgummischlauch mit der ersten Röhre verbunden, während hinter der vierten noch die Trockenmittel lagen. Nun wurde das Siliciumtetrachlorid durch Erwärmen in einem Wasserbade in die Röhren hineindestilliert und auf alle vier gleichmäfsig verteilt. Dann wurden die Röhren abgeschmolzen und nach Bedarf geöffnet.

Um einen Anhaltspunkt für die Reinheit der Ausgangssubstanz zu haben, stellten wir von diesen noch nicht absolut reinen Chlorsilicium den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen fest. Als grofse Schwierigkeit stellte sich uns da die überaus grofse Reaktionsfähigkeit der Verbindung mit Wasser entgegen. Zu mehreren annähernd übereinstimmenden Resultaten gelangten wir endlich auf folgende Weise. Eine Barometerröhre wurde sorgfältigst durch Er-

wärmen u. s. w. getrocknet. Dann wurde sie rasch mit Quecksilber gefüllt, das längere Zeit mit Phosphorpentoxyd geschüttelt worden war. Inzwischen wurde unter den später zu beschreibenden Vorsichtsmafsregeln $SiCl_4$ in kleine Kügelchen gefüllt, die in Kapillaren ausliefen, welche am Ende rechtwinklig gebogen waren. Diese umgebogene Kapillare wurde nun vorsichtig unter den Quecksilbermeniskus in den Anfang der Röhre gebracht und abgebrochen, während das Chlorsilicium durch Erwärmen mit einem Mikrobrenner aus dem Kügelchen in das Barometer hineingetrieben wurde. War das Quecksilber nicht absolut trocken, so stiegen dann Chlorwasserstoffblasen auf, die den Quecksilbermeniskus rapide sinken liefsen. Denn aus 1 Vol. $SiCl_4$ entwickeln sich 4 Vol. HCl. Die Temperatur wurde durch einen Kühler reguliert, der über das Barometerrohr gezogen war. Die beiden Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 1.

Temp.	I.	II.
0°	11.5	11.7 cm
5	13.2	13.5
10	14.9	15.1
15	17.4	17.6
20	21.5	21.7
25	26.1	26.2
56.9	76	76

Die Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur ergibt sich aus folgender Kurve.

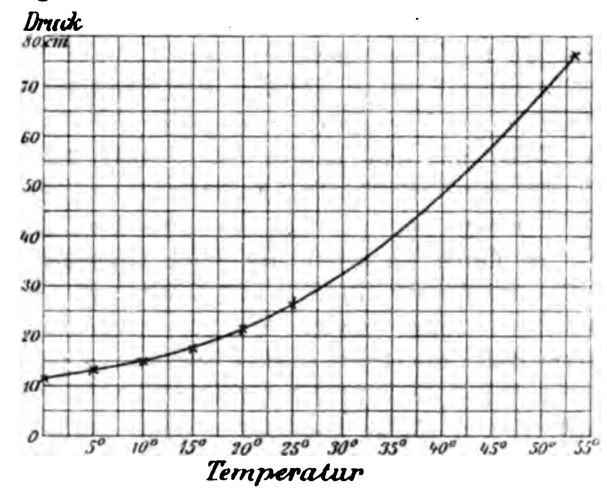


Fig. 1.

Die von uns gefundenen Werte der Dampfspannung des Siliciumtetrachlorids sind bedeutend niedriger als die von THORPE[1] gefundenen. Wir führen dies darauf zurück, daſs jene Forscher ein durch Chlorwasserstoff verunreinigtes Präparat in den Händen hatten, wodurch nach unseren Beobachtungen die Tension rapide wächst. Aus unseren Daten läſst sich aber erkennen, daſs unser noch nicht absolut reines Chlorsilicium schon ein auſserordentlich reines Produkt sein muſste.

Die Entfernung des Chlorwasserstoffes aus dem Siliciumtetrachlorid scheint keine leichte Sache zu sein. Nehmen wir an, und es spricht manches für diese Annnahme, daſs sich der Chlorwasserstoff mit dem Siliciumchlorid in geringer Menge zu einer Siliciumchlorwasserstoffsäure verbindet, so muſs dieselbe auſserordentlich leicht in ihre Komponenten dissoziieren. Deshalb wird man auch bei der Destillation keine merklichen Temperaturerniedrigungen finden und andererseits wird die gasförmige Salzsäure im Destillat wieder absorbiert werden. Da es also zweifelhaft war, ob die letzten Spuren von Chlorwasserstoff durch Destillation zu entfernen wären, haben wir uns nach einer andern Reinigungsmethode umgesehen und haben schlieſslich die Ausfriermethode benutzt. Da der Gefrierpunkt des Siliciumtetrachlorids unbekannt war, wurde anfangs als Gefriermittel feste Kohlensäure benutzt. Als diese durchaus nicht wirkte, gingen wir zu einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther über und benutzten endlich flüssige Luft, die uns zu diesem Zwecke freundlichst von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. LADENBURG überlassen war. Der Apparat, in welchem das reine Siliciumtetrachlorid dargestellt wurde, ist in Fig. 2 angegeben.

Der Gefrierapparat wurde sorgfältig mit Salzsäure ausgekocht. Die Hähne waren mit Terpentinöl und gepulvertem Bimstein von uns nachgeschliffen und mit Alkohol und Äther entfettet. Das Trocknen wurde durch Erwärmen, Evakuieren und Aufbewahren über Phosphorpentoxyd besorgt. Um den Apparat zu füllen, wurde er evakuiert und durch ein gereinigtes Stück Vakuumschlauch mit einer der $SiCl_4$ enthaltenden Röhren verbunden, von der ein minimales Stückchen der Spitze angefeilt und abgebrochen war. Wurde dann der obere Hahn des Gefriergefäſses geöffnet, so füllte sich der untere Teil sehr schnell mit Siliciumtetrachlorid an. Bei genügender Füllung wurden beide Hähne abgedreht. Dann wurde die Chlor-

---

[1] THORPE, *Soc.* 37, 327.

siliciumröhre entfernt und die Kugel noch gut evakuiert. Darauf wurde der ganze Apparat, mit einem Luftmantel versehen, in die flüssige Luft getaucht, wie es die Fig. 2 darstellt. Die Kristallisation des Siliciumtetrachlorids geht sehr schön vor sich und die genannte Flüssigkeit wurde während desselben von uns durch fleifsiges Drehen in Bewegung gehalten. Nachdem ungefähr $^9/_{10}$ der Flüssigkeit erstarrt waren, wurde der Apparat rasch herausgenommen, auf den Kopf gestellt und dann wurde der untere Hahn geöffnet. Das Vakuum der Kugel zog die flüssigen Reste rasch heraus. Nach Abschlufs des Hahnes wurden diese unreinen Reste beseitigt, die Kugel wiederum evakuiert und das Ausfrieren noch einmal mit der inzwischen geschmolzenen Kristallmasse vorgenommen. Wir versuchten nun, den Schmelzpunkt des Siliciumtetrachlorids festzulegen. Da das Hineinführen der Drähte des Thermoelements in die gefrorene Masse sich von selbst verbot, so behalfen wir uns auf folgende Weise. Die Drähte wurden um den Gefrierapparat derartig gelegt, dafs die Lötstelle sich unter dem Apparate befand, während das Ganze mit etwas flüssiger Luft im WEINHOLDschen Gefäfse stand. Gegen Wärmestrahlung von oben war der ganze Apparat durch viel Watte u. s. w. isoliert. Nachdem die flüssige Luft verdampft war, wurde der Gang der Temperatur mit fortschreitender Zeit bestimmt. Die Resultate sind in folgender Kurve enthalten.

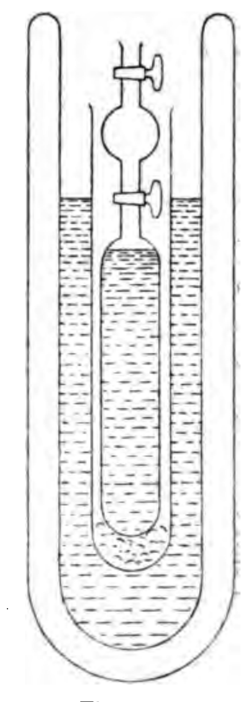


Fig. 2.

Bei -89^0 ist die Temperatur fast acht Minuten konstant, so dafs wir diese als die Schmelz-, resp. Gefriertemperatur des Siliciumtetrachlorids betrachten müssen.

Das auf diese Weise gewonnene Siliciumtetrachlorid mufs unbedingt als ein aufserordentlich reines Produkt betrachtet werden, in welchem das Vorhandensein von HCl, Si_2Cl_6 usw. nicht anzunehmen ist.

Es galt nun eine Methode ausfindig zu machen, nach der sich das Siliciumtetrachlorid glatt zersetzen läfst. Wir haben eine grofse Anzahl von Vorversuchen mit den verschiedenartigsten Apparaten im Laufe des letzten Jahres gemacht und dabei ziemlich viel Sili-

ciumtetrachlorid verbraucht, bis wir einen sichern Weg gefunden hatten, der von den älteren Methoden etwas abweicht. Das Siliciumtetrachlorid wurde in kleine Kügelchen gefüllt, die in einem verschliefsbaren Platintiegel unter Eiswasser zertrümmert wurden. Dann wurde das Ganze getrocknet und gewogen.

Das Umfüllen des Chlorsiliciums war mit Schwierigkeiten verbunden. Denn zu der von THORPE und YOUNG angewendeten Apparatur hatten wir kein grofses Zutrauen. Wir behalfen uns

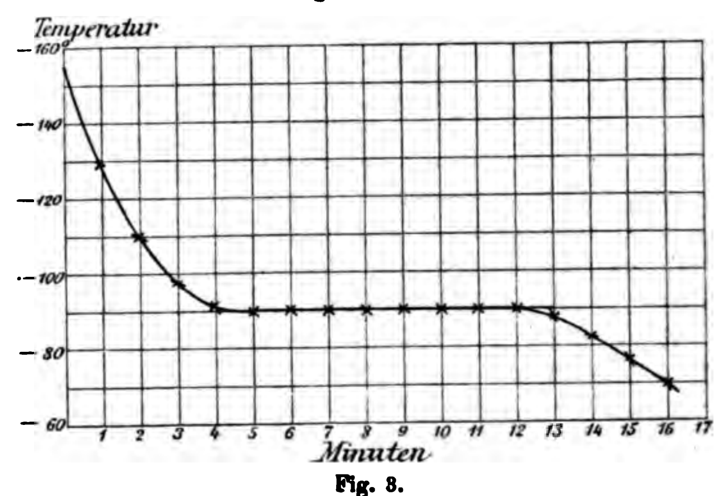


Fig. 8.

daher auf folgender Weise. Es wurde eine gröfsere Anzahl von recht dünnwandigen Glaskügelchen geblasen, die in eine ziemlich enge, mit einer Verjüngung versehene Röhre von 4—5 cm Länge ausliefen. Diese Kügelchen wurden längere Zeit mit starker Salzsäure ausgekocht, mit destilliertem Wasser ausgespült und gereinigt, dann im Trockenschranke über Phosphorpentoxyd getrocknet und gewogen. Die Wägungen wurden auf einer BUNGEschen Wage, welche die fünfte Dezimale zu interpolieren gestattete, mit einem neuen, genau kalibrierten Gewichtssatze ausgeführt, dessen Grammstücke platiniert waren, während die Gewichtsstücke von 1 g abwärts aus Quarz bestanden. Die zu wägenden Körper wurden ungefähr $^1/_2$ Stunde im Exsikkator in das Wägezimmer und dann noch $^1/_2$ Stunde in die Waage selbst gestellt.

Um nun die Glaskügelchen zu füllen, wurde der Boden eines sehr geräumigen weiten Becherglases mit Phosphorpentoxyd gefüllt. Darüber befand sich ein Drahtnetz mit Fliefspapier. Das Gefrier-

gefäfs mit dem gereinigten Siliciumtetrachlorid wurde unterhalb des unteren Hahnes angefeilt und in das trockene Becherglas gestellt. Dann wurde die Röhre eines Kügelchens mit sauberem, getrocknetem Kautschukschlauch überzogen, die Kugel des Gefriergefäfses an der angefeilten Stelle in der trocknen Luft des Becherglases abgebrochen und rasch mit dem Kautschukschlauch des Kügelchens überzogen, so dafs Glas an Glas stiefs. Eine Rauchentwickelung wurde hierbei nicht bemerkt, so dafs das Eindringen feuchter Luft in den Apparat ausgeschlossen ist. Sollte aber, entgegen unserer Beobachtung,

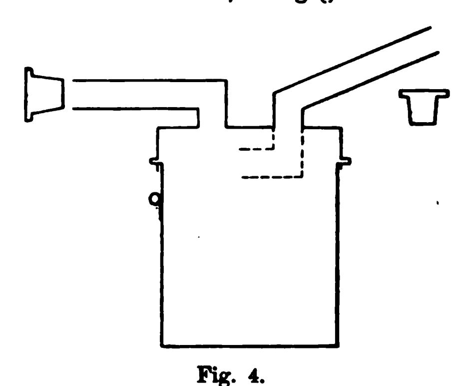


Fig. 4.

Feuchtigkeit in dem Momente des Abbrechens und Verschliefsens eingedrungen sein, so kann dies nur eine ganz minimale Menge gewesen sein, welche bei der grofsen Menge des Siliciumtetrachlorids nicht in Betracht kommt. Das Kügelchen wurde nun fast völlig mit der Substanz gefüllt und das Ansatzröhrchen durch geeignetes Halten von der Flüssigkeit befreit. Dann wurde die verjüngte Stelle mit einem Mikrobrenner vorsichtig erwärmt, um das Tetrachlorid zu vertreiben, und rasch zugeschmolzen. Die Abschmelzstellen zeigten einige Male etwas inneren Beschlag, wahrscheinlich von SiO_2 herrührend. Derartige Röhrchen wurden dann verworfen. Das abgeschmolzene Stückchen der Röhre, das noch im Schlauch safs, wurde nun etwas herausgezogen und dann ebenfalls mit dem Mikrobrenner erwärmt, um das Tetrachlorid daraus zu vertreiben. War dies geschehen, was sich bequem beobachten läfst, so wurde das Röhrchenende herausgezogen, während der Kautschukschlauch mit den Fingern hinter ihm abgequetscht wurde. Dann wurde ein neues Kügelchen eingeführt und wie oben gefüllt und abgeschmolzen. Das Zertrümmern der gewogenen Kügelchen gestaltete sich einfacher, als wir geglaubt hatten. Wir benutzten den Platintiegel,

den der eine von uns schon bei der Atomgewichtsbestimmung des Fluors benutzt hatte.

Dieser Tiegel wurde zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllt, das wir durch sorgfältiges Destillieren gewonnen hatten und von dem 150 ccm beim Abdampfen in einer Platinschlale einen kaum wägbaren Rückstand hinterliefsen. Da der Platintiegel ungefähr 30 ccm Inhalt hat und zur Hälfte gefüllt wurde, haben wir die Bestandteile des Wassers vernachlässigt. In das Wasser wurde nun ein Kügelchen mit Chlorsilicium gebracht und der Tiegel in eine Kältemischung von feingestofsenem Eis und Salz gestellt. Wenn sich im Innern des Tiegels eine genügende Eisschicht gebildet hatte, wurde die Spitze des Kügelchens vorsichtig angefafst und dies auf dem Boden des Tiegels zerdrückt. Eine Reaktion trat hierbei nicht ein. Denn nach unsern Beobachtungen reagiert das Siliciumtetrachlorid entgegen älteren Anschauungen mit eiskaltem Wasser nur ganz langsam. Man sieht, wie das Tetrachlorid noch lange Zeit nach dem Zerdrücken der Kugel ruhig auf dem Boden des Tiegels liegt. Sorgt man allerdings nicht für gute Kühlung, so wird die bis dahin aufserordentlich langsam verlaufende Reaktion heftiger und schliefslich spritzt Wasser usw. hinaus. Ferner bilden sich bei ungenügender Kühlung auf dem Grunde des Bodens kleine Kügelchen von Tetrachlorid, die von einer Schicht Kieselsäure eingehüllt sind. Diese Tröpfchen steigen dann mitunter auf, zerplatzen an der Oberfläche und lassen etwas Chlorid verdampfen. Derartige verunglückte Versuche wurden natürlich immer verworfen.

War das Zertrümmern des Kügelchens glatt vor sich gegangen, so wurde der Tiegeldeckel fest aufgesetzt und nur der eine Stopfen der Röhren abgenommen. Nachdem der Tiegel ungefähr eine Stunde lang in der Kältemischung gestanden hatte, war die gröfste Menge der Substanz umgesetzt und das Wasser in eine gallerartige Masse verwandelt. Der Tiegel wurde daher nun in Eiswasser gesetzt und so langsam auf mittlere Temperatur gebracht. Dann wurde er gesäubert und in einem Luftbade mit steigender Temperatur getrocknet, wobei die Platinstöpsel natürlich entfernt waren. Zum Schlufs wurde der Tiegel, wenn aus den Röhren kein Wasserdampf und keine Salzsäure mehr entwich, bis zur Gewichtskonstanz geglüht, die fast immer schon beim zweiten Glühen erreicht war. Die Farbe des Siliciumdioxyd im Tiegel war stets eine schneeweifse. Es bildete eine lockere Masse, die sich leicht zerdrücken liefs.

Die Reinigung des Tiegels erfolgte ziemlich leicht durch Behandeln der Glas- und Dioxydreste mit Flufssäure und heifser Salze. Bemerkenswert ist, dafs die Flufssäure den Tiegel in geringem Mafse angriff, da nach jeder Reinigung mit Flourwasserstoffsäure das Gewicht in der vierten Dezimale um einige Einheiten abnahm. Die Widerstandsfähigkeit des Platins scheint überhaupt etwas überschätzt zu werden und es sollen demnächst diesbezügliche Versuche, welche noch im Gange sind, veröffentlicht werden.

Wir geben nun in folgender Tabelle die abgewogenen Chlorsiliciummengen und die daraus resultierenden Siliciumdioxydmengen.

Tabelle 2.

	$SiCl_4$	SiO_2
1.	4.16453	1.47538
2.	4.69275	1.66238
3.	4.91598	1.74134
4.	5.37080	1.90273
5.	5.93598	2.10280
6.	6.73160	2.38475
7.	7.15883	2.53505
8.	7.82262	2.77131
	46.79309	16.57574

Wir haben noch eine Anzahl Versuche mit gröfseren Substanzmengen gemacht, bis 15 g. Dafür reichte jedoch unser Platintiegel nicht aus und die Resultate waren wegen Salzsäureentwickelung usw. während des Umsetzens mit Wasser nicht einwandsfrei. Deshalb haben wir sie hier nicht mit aufgenommen.

Um die gefundenen Gesichtsmengen auf das Vakuum umzurechnen, wurde das spez. Gewicht des Siliciumtetrachlorids gleich 1.52 und das des Siliciumdioxyds gleich 2.1 gesetzt.

Dann ergibt sich nach bekannten Formeln

Tabelle 3.

	$SiCl_4$	SiO_2	% Si	Si
1.	4.16733	1.47597	16.596	28.215
3.	4.69585	1.66304	16.593	28.209
2.	4.91918	1.74204	16.590	28.203
4.	5.37434	1.90349	16.597	28.218
5.	5.93985	2.10364	16.594	28.211
6.	6.73605	2.38570	16.595	28.213
7.	7.16361	2.53606	16.577	28.176
8.	7.82779	2.77242	16.596	28.216
	46.82400	16.58236		

Wir haben aus jedem Versuche das Atomgewicht des Siliciums und daraus noch den Prozentgehalt des Siliciumtetrachlorids an Silicium berechnet, um einen Überblick über die Abweichungen der Werte zu haben. Bis auf Versuch 7 ist die Übereinstimmung eine sehr befriedigende. Da aber bei der Ausführung dieses Versuches keinerlei Unregelmäſsigkeiten bemerkt worden waren, so haben wir uns nicht veranlaſst gesehen, ihn zu streichen. Was nun die Berechnung des besten Wertes aus diesem Versuche anbetrifft, so haben wir alle drei Methoden angewendet, welche in der vorhergehenden Abhandlung behandelt worden sind.

Die Methode von Clarke gibt uns das arithmetische Mittel aller Einzelversuche: Si = 28.208.

Die Ostwaldsche Methode liefert uns das Resultat der Summen des Chlorids und des Dioxyds: Si = 28.206.

Die dritte Methode endlich, mit Berücksichtigung sämtlicher Versuchsfehler, liefert: Si = 28.207.

Die gute Übereinstimmung der Resultate dieser drei Methoden deutet darauf hin, daſs die Versuchsfehler auf ein Minimum reduziert waren. Wir setzen daher, in bezug auf die Sauerstoffbasis

Si = 28.21.

Um diesem Werte noch gröſsere Sicherheit zu verleihen, soll noch eine neue Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Siliciums ausgearbeitet werden, bei der nicht von den so schwer zu behandelnden Halogenverbindungen ausgegangen wird.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1904.

Über das Terbium.

Von

Wilhelm Feit.

Nach der Entdeckung des Terbiums durch Mosander im Jahre 1843 sind eine Reihe von Arbeiten über dieses Element veröffentlicht worden, in denen sich die betreffenden Autoren teils für, teils gegen seine Existenz ausgesprochen haben. Marignac, Lecoq de Boisbaudran und Delafontaine hielten gegenüber Berlin, Popp und Bahr u. Bunsen ihre Ansicht aufrecht, daſs das Terbium ein besonderes Element sei, eine Anschauung, der sich nach längerem Zögern auch Cleve anschloſs.

In neuerer Zeit versuchten Krüss und Hofmann[1], das Terbium zu isolieren, doch auch diese beiden Forscher gelangten zu dem Ergebnisse, „daſs wir zurzeit keinerlei Anhaltspunkte besitzen, die Existenz eines Elementes Terbium im Sinne der neueren Forschung anzunehmen". Sie zogen diesen Schluſs aus der Tatsache, daſs es ihnen gelang, ein nach den Angaben von Marignac und Lecoq de Boisbaudran hergestelltes Terbiumoxyd durch Anwendung einer auf der Verschiedenheit der Stärke der Basizität beruhenden Fraktioniermethode (mittels salzsauren Anilins) weiter zu zerlegen in Oxyde, deren Elemente ein Atomgewicht von 148.9 bis 162.2 besaſsen. Immerhin aber harrte die Ursache der Gelbfärbung gewisser Oxydfraktionen, sowie der Umstand, daſs dieselben beim Glühen im Wasserstoffstrome ohne merklichen Gewichtsverlust ihre Farbe verloren, der Erklärung.

Im Jahre 1902 suchte nun R. Marc[2] nach dem Körper, welcher die gelbe Farbe der von ihm verarbeiteten Oxyde hervorrief. Sein

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 27.

[2] Dissertation, München 1902.

Material waren Chromsäureendfraktionen aus den Erden des Monazitsandes; es bestand aus 87 g Oxyden, in welchen durch das Spektroskop die Gegenwart von Neodym, Samarium und Erbium nachzuweisen war, aufserdem enthielten sie Gadolinium und Yttrium. Die Erden wurden zunächst mit Kaliumsulfat fraktioniert; die in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat leichter löslichen Sulfate im Gewichte von 45 g zeigten stärkere Gelbfärbung und höheren Gehalt an Erbium, während Neodym und Samarium nur noch in geringer Menge erkennbar waren. Durch eine Reihe von Ammoniakfraktionen wurden 20 g schwächere Basen (von Marc in Tab. III. 2 irrtümlich statt mit „Fällung" mit „Lauge bezeichnet) von bräunlicher Farbe und mit starkem Erbiumgehalt, aber frei von Neodym und Samarium, erhalten. Aus diesen 20 g wurden durch Fraktionieren mit Oxalsäure 12 g braune Oxyde mit schwerer löslichem Oxalat gewonnen, welche neben den Erbiumstreifen hauptsächlich die Bande $\lambda = 454—449$ zeigten. Aus diesen Oxyden liefsen sich durch Ammoniak noch 2 g hellgelbe Erden absondern, so dafs schliefslich 10 g tief ockerbraune Oxyde resultierten, deren Lösung neben undeutlichen Streifen bei $\lambda = 640$, 536 und 522 nur noch die Bande $\lambda = 454—449$ in aufserordentlicher Stärke aufwies; das Atomgewicht war 158. Diese Oxyde enthielten 0.062 $^0/_0$ Sauerstoff mehr als der Formel R_2O_3 entsprach, woraus sich ein Gehalt von 1.47 $^0/_0$ Tb_2O_4 berechnete. Durch einmaliges Fraktionieren mittels Oxalsäure wurden sie in vier Teile zerlegt, welche bei gleicher Farbe bedeutende Verschiedenheiten des Atomgewichtes und des Spektrums zeigten. Ersteres sank in Fraktion 1—4 von 161.17 auf 151.93, die Holmiumbanden $\lambda = 640$ und 536, welche in Fraktion 1 deutlich sichtbar waren, waren in Fraktion 4 so gut wie völlig verschwunden, während die breite Bande $\lambda = 454—449$ in sämtlichen Fraktionen annähernd gleich stark geblieben war. Marc fafst seine Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

1. Das Terbium ist in den stark gefärbten Oxyden nur in äufserst geringer Menge, 0.5—1.5 $^0/_0$, enthalten.

2. Das reine Terbiumoxyd hat eine Farbe, die im Tone dem Eisenocker entspricht, doch vermutlich noch intensiver ist.

3. Die als Terbiumoxyd bezeichneten Präparate sind anscheinend Gemenge von Yttriumoxyd und Ytterbiumoxyd mit Verunreinigungen von Holmium- und Erbiumoxyd, die durch geringe Mengen Terbiumoxyd gefärbt sind.

4. Das Terbium bildet mehrere Oxydationsstufen, wahrschein-

lich zwei, von denen die höhere gefärbt, die niedere farblos ist. Die letztere ist aufserordentlich hygroskopisch und nimmt an der Luft rasch an Gewicht zu.

5. Dem Terbium kommt wahrscheinlich ein Absorptionsspektrum zu, welches im sichtbaren Teile hauptsächlich aus der Bande $\lambda = 454—449$ besteht.

Aus der Dissertation Marcs findet sich der das Terbium behandelnde Teil später noch an anderer Stelle[1] veröffentlicht. Hier sind die oben referierten Resultate bekannt gegeben; bemerkenswert ist jedoch die in der neuen Publikation enthaltene wesentliche Erweiterung der früheren Untersuchungen. Die oben erwähnten aus zusammen 10 g Erden bestehenden vier Fraktionen wurden nämlich im Vereine mit den vorher abgeschiedenen 2 g helleren Oxyden einem erneuten Fraktionieren unterworfen und zwar wahrscheinlich mit Oxalsäure, doch fehlt die diesbezügliche Angabe. So wurden 20 Fraktionen erhalten, von denen das Anfangsglied das Atomgewicht 164.8, das Endglied ein solches von 143.3 besafs. Die Farbe der Fraktion 1 war tiefockerbraun, sie nahm dann von Fraktion zu Fraktion allmählich an Intensität ab, so dafs Fraktion 20 gelb gefärbt war. Diese Fraktion zeigte deutlich die Erbiumbanden bei $\lambda = 654—651$ und $\lambda = 522$, dabei ziemlich stark die Holmiumbanden bei $\lambda = 640$, 536, 488—486 und 445—449. Hier wird also plötzlich die bisher für das Terbium als charakteristisch angenommene Bande $\lambda = 454—449$ dem Holmium zugeteilt. Das Spektrum ändert sich nun von Fraktion zu Fraktion in dem Sinne, dafs mit steigendem Atomgewichte die Erbium- und Holmiumbanden immer schwächer werden, dagegen zeigt sich von Fraktion 10 an eine neue Bande $\lambda = 464-461$, welche der beigefügten Zeichnung nach in Fraktion 1 annähernd die Stärke der Holmiumbande $\lambda = 454-449$ erreicht hat und welche jetzt von Marc als die für das Terbium charakteristische Bande angesprochen wird.

Die hier zutage tretende völlige Änderung der Ansichten Marcs über das Absorptionsspektrum des Terbiums, welche meiner Ansicht nach zweckmäfsiger in der zweiten Abhandlung nicht völlig ignoriert zu werden brauchte, wird niemand, der sich eingehender mit dem Studium der seltenen Erden beschäftigt hat, auffällig erscheinen; bei der Schwierigkeit der Trennungen und dem sich leider oft bitter geltend machenden Mangel an Material sind eben derartige Täuschungen schwer zu vermeiden.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1902**, 2382.

Schon BAHR und BUNSEN[1] hatten behauptet, dafs, „wenn die von allen Forschern beobachtete Gelbfärbung der in Frage kommenden Erden in der Beimengung einer besonderen Erde ihren Grund hätte, die Menge derselben so gering sein müfste, dafs man auf ihre Abscheidung und Untersuchung wohl dürfte verzichten müssen.“ Auch MARC schliefst aus seinen Arbeiten, dafs der Gehalt des Monazits an Terbium zu gering sei, um seine Abscheidung möglich erscheinen zu lassen. Wenn es MARC aber auch nur gelungen ist, aus vielen Kilogrammen Monazit 10 g eines Oxyds mit 1.5 % Tb_2O_4 zu gewinnen, so ist es doch sein Verdienst, zuerst klar ausgesprochen zu haben, dafs alle bisher für Terbium gehaltenen Materialien im wesentlichen aus farblosen Erden bestehen, die einem geringen Gehalte an Tb_2O_4 ihre Färbung verdanken. Dafs das alte Terbium stark mit Gadolinium und Holmium verunreinigt war, hatte schon früher LECOQ DE BOISBAUDRAN erwähnt. Um so mehr aber ist es zu verwundern, dafs MARC als die ungefärbten Träger des Terbiumoxyds das Oxyd des Yttriums und das eines Elementes mit höherem Atomgewichte, wahrscheinlich des Ytterbiums, ansieht. MARC erwähnt also an dieser Stelle das dritte in Betracht kommende farblose Oxyd, das Gadolinium, überhaupt nicht, obgleich dasselbe in seinem Materiale vorhanden war und auch von ihm in reinem Zustande abgeschieden wurde. Hinzu kommt noch der Umstand, dafs das Atomgewicht des Gadoliniums dem des Terbiums aller Wahrscheinlichkeit nach am nächsten liegt. Gleich zu Beginn meiner Arbeiten kam ich zu der Vermutung, dafs gerade das Gadoliniumoxyd den wesentlichsten Bestandteil der bisherigen Terbiumpräparate ausmachen dürfte und die grofse Differenz in den Atomgewichten bei den verschiedenen Forschern daher rührt, dafs das terbiumhaltige Gadolinium mit mehr oder weniger Yttrium verunreinigt war, je nachdem das Atomgewicht niedriger oder höher gefunden wurde. So haben MARIGNAC (Atomgewicht = 148.5) und DELAFONTAINE (Atomgewicht = 145) offenbar ein Gemenge von Gadolinium und Yttrium vor sich gehabt, welches frei von Ytterbium war; es ist dies schon daraus zu schliefsen, dafs ihre Präparate frei von Holmium und Erbium waren, denn sie gaben keine Absorptionsstreifen. LECOQ DE BOISBAUDRAN fand die Zahl 159,48; vielleicht war diese höhere Zahl die Folge eines beträchtlichen Holmiumgehaltes, den LECOQ selbst zugibt, während Yttrium kaum vorhanden sein konnte.

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **137**, 1.

Da Erbium nur in Spuren anwesend war, so mufs auch hier auf die Abwesenheit von Ytterbium geschlossen werden. Ein ähnliches Präparat scheinen KRÜSS uud HOFMANN dargestellt zu haben, nur scheint die Tatsache, dafs sie ihr Material mit einem Atomgewichte von 158.4 in Fraktionen mit einem Atomgewichte zwischen 148.9 und 166.34 zerlegten, auf die Gegenwart von Yttrium und auch Ytterbium hinzudeuten; naturgemäfs müfste dann sowohl Holmium als auch Erbium in beträchtlichen Mengen zugegen gewesen sein, worüber eine genaue Angabe fehlt. Es mag noch erwähnt werden, dafs die Gegenwart eines noch unbekannten vierten ungefärbten Oxyds mit einem Atomgewichte, welches zwischen dem des Gadoliniums und Ytterbiums liegt, natürlich nicht ausgeschlossen ist. Auf das von MARC beschriebene Präparat werde ich weiter unten zurückkommen.

Die Darstellung des für die folgende Arbeit verwendeten Ausgangsmaterials wurde bereits an anderer Stelle[1] beschrieben und möge hier mit wenigen Worten wiederholt werden. 30 kg vom Thorium befreiter Monaziterden wurden zunächst als Magnesiumdoppelnitrate fraktioniert, die unkristallisierbaren Endlösungen in Nitrate verwandelt und als solche fraktioniert, wobei als am leichtesten löslich die Nitrate von Yttrium und Erbium abgeschieden wurden, und die schwerer löslichen Nitrate von neuem der fraktionierten Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate unterworfen. Die hier restierenden unkristallisierbaren Endlösungen bildeten mein Terbiummaterial. Dieselben zeigten die Absorptionsbanden des Samariums, Holmiums und Erbiums und enthielten aufserdem noch Yttrium und Gadolinium, wohl auch etwas Ytterbium. Die bräunlich gelb gefärbten Oxyde wurden nun zunächst als einfache Nitrate fraktioniert kristallisiert; es hatte diese Operation den Zweck, den gröfsten Teil des Yttriums und Erbiums, deren einfache Nitrate weit löslicher sind als die des Gadoliniums und Terbiums, zu entfernen. Nach 111 Kristallisationen war der Gehalt des Materials an Samarium und Gadolinium fast völlig, der bei weitem gröfste Teil des Terbiums nebst etwas Holmium, Erbium und Yttrium in den schwerer löslichen Fraktionen konzentriert. Es erschien mir nun als aussichtslos, diese Erden nochmals als Magnesiumdoppelnitrate zu fraktionieren, weil der grofse Gehalt an Gadolinium und an Basen mit höherem Atomgewichte neben dem an Yttrium vermuten liefs,

[1] *Z. anorg. Chem.* 43, 202 ff.

dafs die Lösungen, wenn überhaupt, so doch nur schwierig zur Kristallisation zu bringen sein würden. Um nun die grofsen Mengen von Samarium und vor allem von Gadolinium zu entfernen, entschlofs ich mich, ein auf der Verschiedenheit der Stärke der Basizität beruhendes Verfahren anzuwenden. Die Reihenfolge, in der sich die Erden bei der Anwendung dieses Verfahrens abscheiden, ist, mit der stärksten der hier in Frage kommenden Basen beginnend: Samarium, (Europium), Gadolinium, Yttrium, Terbium, Holmium, Erbium, Ytterbium[1]. Nebenbei sei hier erwähnt, dafs ich noch keine Gelengenheit fand, mich von der Anwesenheit des Ytterbiums in meinem Materiale zu überzeugen; auf Europium schien mir die schwach rötliche Färbung einiger Oxydfraktionen zwischen Samarium und Gadolinium hinzudeuten, doch vermochte ich nicht, die von Demarçay beschriebenen Absorptionsbanden dieses Elementes aufzufinden.

Auf der Verschiedenheit der Stärke der Basizität der seltenen Erden beruhen bekanntlich mehrere Fraktioniermethoden, das sogenannte Abtreiben der Nitrate, das Kochen der Erden mit einer Lösung von Ammoniumnitrat oder Ammoniumchlorid, das partielle Fällen mit verdünntem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge, sowie das Behandeln einer Nitratlösung mit in Wasser aufgeschlemmtem Oxyd nach Auer v. Welsbach. Das letztere Verfahren ist offenbar das angenehmste; es wurde gefunden, dafs es sich bei den schwächeren Basen, vom Samarium an, derartig modifizieren läfst, dafs es den bekannten Kristallisationsverfahren an Bequemlichkeit nur wenig nachsteht und dabei an Wirksamkeit die übrigen sogenannten basischen Verfahren übertrifft. Bekanntlich bilden die schwächeren Basen basische Nitrate, welche sich in einer Lösung des neutralen Nitrats in der Wärme lösen und sich beim Erkalten wieder abscheiden und zwar in kristallisiertem Zustande, wie es besonders beim Erbium beobachtet und auch für seine Trennung vom Yttrium durch Nitratabtreibungen verwertet wurde. Es zeigte sich nun, dafs diese Löslichkeit abhängig ist von der Stärke der Basizität, derart, dafs die schwächsten Basen die gröfste Löslichkeit in einer Lösung des neutralen Nitrats besitzen. Während dieselbe beim Neodym kaum merklich ist, zeigt das Samariumnitrat schon ein ziemlich beträchtliches Lösungsvermögen für sein basisches Salz oder, was

---

[1] Nach Benedicks, *Z. anorg. Chem.* 22, 396 u. 398, soll Samarium schwächer basisch sein als Gadolinium.

dasselbe ist, für sein Oxyd; die Löslichkeit ist bedeutend stärker beim Gadolinium u. s. w. Ich beabsichtige, diese Verhältnisse, bei denen übrigens die Konzentration der Lösungen der Nitrate eine grofse Rolle spielt, genauer zu studieren, sobald mir eine genügende Menge reiner Materialien zur Verfügung steht.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Menge der in der neutralen Nitratlösung zu lösenden Oxyde derart bemessen, dafs bei einem im wesentlichen aus Samarium bestehenden Materiale etwa ein Zehntel, bei den schwächeren Basen allmählich bis zu einem Fünftel des im Nitrat vorhandenen Oxyds aufgelöst wurde. Das Fraktionierverfahren gestaltet sich nun wie folgt. Von der Lösung des Nitrates wird eine bestimmte Menge ($^1/_{10}$—$^1/_5$) in Oxyd verwandelt, das Oxyd mit Wasser angerührt und in die kalte verdünnte Nitratlösung eingetragen. Unter fortwährendem Umrühren wird nun, eventuell unter Zusatz von Wasser, bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei sich, wenn die Verhältnisse richtig gewählt sind, alles klar auflöst. Bei den stärkeren Basen, besonders beim Samarium, tritt häufig nicht ganz klare Lösung ein, man läfst dann, ohne zu filtrieren, erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und in einem Unterschusse von heifser verdünnter Salpetersäure gelöst, wodurch eine zweite Kristallisation basischer Nitrate erhalten wird, während die erste Mutterlauge, nachdem sie mit einigen Tropfen Salpetersäure neutralisiert worden, wieder mit einem Teile der in ihr enthaltenen Oxyde behandelt wird und dann ebenfalls eine neue Kristallisation gibt. Jetzt wird wieder das basische Nitrat der schwächsten Base in einem Unterschusse verdünnter Salpetersäure gelöst, die Mutterlauge dieses basischen Nitrats löst das basische Nitrat der vorigen Fraktion, die Mutterlauge hiervon wird wieder mit Oxyd behandelt u. s. f.

In dieser Weise wurde das in der Form der am schwersten löslichen Nitrate vorhandene Terbiummaterial längere Zeitfraktioniert, wodurch es gelang, eine relativ grofse Menge stärkerer Basen, vornehmlich Samarium und Gadolinium, deren Oxyde durch ihre schwache Färbung nur einen sehr geringen Terbiumgehalt verrieten, zu entfernen, während den schwächeren Basen die gelbbraune Färbung in verstärktem Mafse eigen war; die Färbung war bei den schwächsten Basen wieder im Abnehmen begriffen. Das jetzt noch vorhandene Terbiummaterial bestand aus 7 Fraktionen mit insgesamt 50 g Oxyden. Das Spektroskop zeigte vornehmlich Holmium, etwas weniger intensiv Erbium, ferner geringe Mengen von Sama-

rium an und zwar enthielt die am stärksten basische Fraktion am meisten Samarium, die am schwächsten basische den gröfsten Teil des Erbiums. Es zeigte sich hier, dafs die Trennung des Erbiums vom Holmium, welche bereits durch die Kristallisation der neutralen Nitrate begonnen hatte, erhebliche Fortschritte gemacht hatte. Während nämlich im Ausgangsmateriale die Erbiumbande bei $\lambda = 523$ weit stärker war als die Holmiumbande bei $\lambda = 537$, war jetzt selbst in der Endfraktion, welche am reichsten an Erbium war, das Umgekehrte der Fall.

Zur Entfernung des Yttriums, (Ytterbiums), Erbiums und Holmiums wurde das Terbiummaterial jetzt einer erneuten Kristallisation der neutralen Nitrate unterworfen. Durch 150 Kristallisationen wurden 17 Fraktionen geschaffen. Die Lösung der Fraktion 1, die am schwersten löslichen Nitrate enthaltend, war fast farblos mit gelblichem Stich und zeigte im wesentlichen die Samariumbanden und sehr schwach die des Holmiums, aber kein Erbium. Die Farbe der Lösungen wurde von Fraktion zu Fraktion intensiver gelb, wobei die Holmiumlinien sich verstärkten; in Fraktion 7 erschien zuerst die Erbiumlinie bei $\lambda = 523$, in Fraktion 8 war Samarium völlig verschwunden, worauf das Erbiumspektrum allmählich zunahm und die Farbe der Lösung einen fleischfarbenen Ton[1] annahm, welcher schliefslich gelblichrosa wurde; diese letzte Fraktion zeigte ein stark vorherrschendes Erbiumspektrum und lieferte ein gelbes Oxyd mit dem Atomgewichte 152 für R_2O_3. Eine jodometrische Sauerstoffbestimmung ergab einen Sauerstoffüberschufs von 0.075 % = 1.8 % Tb_2O_4 (Tb = 160 gerechnet). Das niedrige Amtomgewicht zeigte die Gegenwart von Yttrium an. Die am leichtesten löslichen 5 Fraktionen, welche die Hauptmenge des Yttriums und Erbiums neben viel Holmium enthielten, im Gesamtgewichte von 10 g, wurden zurückgestellt.

Die übrigbleibenden 12 Fraktionen, insgesamt 40 g Oxyde, bestanden jetzt der Hauptsache nach aus Gadolinium, Terbium und Holmium mit geringen Beimengungen von Erbium und Spuren von Samarium. In den mittleren Fraktionen stieg der Gehalt an Tb_2O_4 (aus der Sauerstoffbestimmung berechnet) bis auf 7 %, wobei zugleich das Holmiumspektrum am intensivsten war, so dafs ich eine Weile zu der falschen Annahme neigte, es könnten Holmium

[1] Auch Marcs Präparate zeigten diesen fleischfarbenen Ton; derselbe rührt offenbar von einem Gemische von Holmium mit wenig Erbium her, während Marc die Farbe den Lösungen des Terbiums zuschreibt.

und Terbium ein und dasselbe Element sein. Um nun das Samarium gänzlich zu entfernen und mit der Beseitigung der Hauptmenge des Gadoliniums eine Anreicherung des Terbiumgehaltes zu erzielen, wurden die 12 Fraktionen als basische Nitrate fraktioniert krystallisiert. Nach etwa 50 Operationen waren wiederum 12 Fraktionen vorhanden; dieselben wurden in Lösung gebracht, als Oxalate gefällt und bei möglichst niedriger Temperatur verglüht, weil sich herausgestellt hatte, dafs das Terbiumperoxyd bei höherer Temperatur einen Teil seines Sauerstoffgehaltes abgibt. Die Eigenschaften dieser 12 Fraktionen seien in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei Nr. 1 die am stärksten basische Fraktion darstellt.

Nr.	Gewicht in g	Farbe der Lösung	Farbe des Oxyds	% Tb_2O_4	Atomgewicht
1	1.5	farblos	ockergelb	2.5	
2	8.0	„	gelbbraun	4.0	
3	5.8	„	bedeutend dunkler	6.5	
4	5.8	Stich gelblich	zimmtbraun	7.8	
5	2.3	„	Stich dunkler als Nr. 4	8.2	
6	4.3	schwach gelblich	wie Nr. 5	9.1	
7	2.0	gelblich	wie Nr. 4 u. 5	9.0	156.5
8	4.4	Stich fleischfarben	„	8.5	
9	2.8	fleischfarben	„	8.0	
10	1.4	„	wie Nr. 3	6.5	
11	1.2	gelblich rosa	Stich heller	5.0	
12	0.5	„	etwas dunkler als Nr. 2	4.5	

Die letzten 4 Fraktionen (5.9 g mit durchschnittlich 6.4 % Tb_2O_4) wurden, weil sie sehr viel Erbium und Holmium enthielten, eliminiert; ebenso wurde mit Fraktion 1 verfahren, da dieselbe nur 2.5 % Terbiumoxyd enthielt.

Bevor nun zur weiteren Verarbeitung des übrigen Materials (Fraktion 2—8 im Gewichte von 32.5 g) geschritten wurde, glaubte ich einige Versuche anstellen zu müssen in der Hoffnung, die so weit an Terbiumoxyd angereicherten Erden auf andere Weise bequemer reinigen zu können. Es lag nahe, die eventuell gröfsere Widerstandsfähigkeit des in dem Oxydgemenge enthaltenen Superoxyd gegen verdünnte Säuren zu benutzen. Zu dem Zwecke wurde Fraktion 7 mit einem bedeutenden Unterschusse von sehr ver-

dünnter Salpetersäure behandelt, welche vorher durch einen starken Luftstrom von etwa vorhandenen niederen Oxyden des Stickstoffs befreit war; der Rückstand wurde in derselben Weise behandelt und endlich die beiden Lösungen und das rückständige Oxyd in Oxalat verwandelt und verglüht. Da jedoch bei den so erhaltenen Oxyden kein Unterschied in der Farbe sichtbar war, so wurde die Methode als aussichtslos wieder verlassen.

Da beim Eintragen von terbiumhaltigen Oxyden in neutrale Nitratlösungen sich häufig eine gelbe alkalische Lösung bildete, welche allerdings nur kurze Zeit beständig war und die ich deshalb für die Lösung eines basischen Salzes einer höheren Oxydationsstufe des Terbiums hielt, so wurde auf diese Eigenschaft hin eine Trennung des Terbiums von den übrigen Erden versucht und zwar wurde der Versuch in der von R. J. Meyer[1] für die Trennung des Cers vom Praseodym vorgeschriebenen Weise angestellt. 0.1 g der Fraktion 9 wurde in möglichst wenig Säure gelöst und in 5 ccm einer 50 prozentigen Kaliumkarbonatlösung eingetragen. Die Lösung war farblos und blieb auch beim Umschütteln mit Luft völlig wasserhell; selbst der Zusatz einer Lösung von Natriumsuperoxyd änderte die Farbe nicht, während eine minimale Menge eines Ceriumsalzes sofort die bekannte Gelbfärbung hervorrief. Hiermit war zugleich nochmals die völlige Abwesenheit von Cer nachgewiesen.

Ein Versuch, die Fraktion 6 mit Ammoniak zu zerlegen, lieferte 5 Fraktionen, welche in der Farbe wesentlich verschieden waren, so daſs der Vorzug des basischen Verfahrens offenbar war. Die 7 Fraktionen wurden daher wieder als basische Nitrate fraktioniert. Nach 22 Kristallisationen resultierten 10 Fraktionen mit folgenden Gehalten an Tb_2O_4: 2.5 — 4.0 — 6.0 — 7.0 — 8.3 — 10.4 — 11.9 — 10.5 — 9.6 — 8.5. Ganz entsprechend waren auch die Färbungen der einzelnen Fraktionen, doch war in Nr. 5—9 kaum ein Unterschied in der Farbe merkbar. Nr. 1—4 wurde entfernt, ebenso Nr. 10. Die Fraktionen 5—9, in denen das Atomgewicht von 154.0 bis auf 157.1 stieg, zeigten sehr schwache Holmiumbanden, in Fraktion 9 war die Erbiumbande $\lambda = 523$ mit Mühe sichtbar. Das Gewicht dieser 5 Fraktionen betrug nur noch 16 g. Das relativ niedrige Atomgewicht, im Durchschnitte 155.5, lieſs noch auf die Gegenwart von Yttrium schlieſsen, das der Stärke der

[1] *Z. anorg. Chem.* 41, 97.

Basizität nach ja zwischen Gadolinium und Terbium liegt. Zu seiner Entfernung wurde abermals die fraktionierte Kristallisation der neutralen Nitrate angewandt. Da hierbei die gesamten Oxyde in Salpetersäure gelöst wurden, so benutzte ich die Gelegenheit, das Absorptionsspektrum zu untersuchen. Die Lösung der 16 g Erden wurde auf 32 ccm gebracht und in 2 cm Schichtstärke untersucht; sie war sehr schwach gelblich gefärbt. Das Spektrum zeigte folgende Linien:

λ = 640 sehr schwach.
536 „ „
523 nicht mit Sicherheit zu erkennen.
486 kaum schichtbar.
474 sehr schwach.
456—447 schwach.
430 sehr schwach.

Aus der geringen Intensität der Linien im Vereine mit der starken Konzentration der Lösung liefs sich schliefsen, dafs der Gehalt an Holmium nicht beträchtlich sein konnte.

Nachdem 30 Nitratkristallisationen vorgenommen waren, bestand das Material aus 6 Fraktionen. Die gesättigte Nitratlösung der ersten Fraktion, das am schwersten lösliche Nitrat enthaltend, war fast völlig farblos und liefs nur Andeutungen von Holmiumbanden (in 12 mm starker Schicht) erkennen, daneben erschien aber wieder, wenn auch nicht leicht sichtbar, die Samariumbande bei λ = 463. In den folgenden Fraktionen war Samarium nicht mehr zu entdecken, während das Holmiumspektrum allmählich deutlicher wurde. Die Lösung der Fraktion 6 war schwach gelb gefärbt, zeigte schwach, aber deutlich, sämtliche Holmiumbanden und sehr schwach die Erbiumbande bei λ = 523. Diese 6 Fraktionen zeigen also eine Erscheinung ähnlich der, wie sie Marc bei der letzten Zerlegung seines Präparates in 20 Fraktionen beschreibt, doch mit dem Unterschiede, dafs mein Material an Terbium bedeutend weiter angereichert war und daher auch geringere Mengen der anderen Erden enthielt.

Marc bezeichnet die Bande bei λ = 456—447 als aufserordentlich stark gegenüber den anderen Holmiumbanden. Es erklärt sich dies durch die grofse Breite der Bande im Vereine mit ihrer Stärke, wodurch sie allerdings zur charakteristischsten Holmiumbande wird; da Marc nur geringe Materialmengen zur spektralanalytischen Unter-

suchung besafs, so mufsten naturgemäfs die übrigen Linien in den Hintergrund treten; selbstverständlich spielen hier die Konzentrationsverhältnisse, welche bei MARC nicht angegeben sind, eine grofse Rolle.[1] Ein ganz besonderes Interesse beansprucht nun der bei MARC in den stärker basischen Fraktionen auftretende, von ihm in seiner letzten Veröffentlichung als für das Terbium charakteristisch angesehene Absorptionsstreifen bei $\lambda = 464-461$. Bei der aufserordentlichen Empfindlichkeit der Spektralreaktionen ist es wohl als ausgeschlossen zu betrachten, dafs ein ein bestimmtes Element charakterisierendes Absorptionsband bei einem Gehalte von 1.5 $^0/_0$ nicht sofort auffallen sollte.[2] Dafs MARC den Streifen erst bei weiterem Fraktionieren auffand, läfst darauf schliefsen, dafs das die Absorption an der genannten Stelle verursachende Element in sehr viel geringerer Menge vorhanden gewesen sein mufs, so dafs sich die Vermutung nicht gut von der Hand weisen läfst, dafs MARC den Samariumstreifen, dessen Mitte nach LECOQ DE BOISBAUDRAN bei $\lambda = 463$ liegt, irrtümlich dem Terbium zugeschrieben hat; meine Beobachtungen bestätigen diese Vermutung. In dem zuletzt fraktionierten Materiale war keine Spur der betr. Linie zu entdecken und trotzdem zeigte das Spektroskop in der am schwersten löslichen Nitratfraktion einen wenn auch minimalen Samariumgehalt und zwar an derselben Stelle an, wobei noch zu bedenken ist, dafs mein Material jetzt schon mehr als den 6 fachen Gehalt an Terbium besafs als das MARCsche Präparat.

Ein weiteres Fraktionieren der erwähnten 6 Nitratfraktionen als Nitrate war bei der geringen Substanzmenge nicht mehr gut durchführbar. Da nun die schon von vielen Forschern benutzte Methode des Fraktionierens der Oxalate im wesentlichen dieselbe Wirkung hat wie die Kristallisation der Nitrate, bei geringer Substanzmenge aber bequemer durchführbar ist, während bei grofsen Quantitäten die Nitratkristallisation vorzuziehen ist, so wurde von jetzt an die Oxalatmethode benutzt, um den Rest des Yttriums zu entfernen und so zu einem Punkte zu gelangen, bei dem das Atomgewicht annähernd konstant blieb. Es wurden so eine Anzahl von Fraktionsreihen erhalten, deren Endfraktion mit dem niedrigsten Atomgewichte jedesmal entfernt wurde, während die schwerer lös-

[1] Auf die zusammengesetzte Natur des Holmiums wurde, als über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehend, keine Rücksicht genommen (Dysprosium).
[2] In der ersten Veröffentlichung MARCS ist dieser Streifen nicht erwähnt.

lichen Fraktionen einer neuen fraktionierten Fällung unterworfen wurden. Das Resultat der 7 Reihen mit zusammen 42 Operationen zeigt die folgende Tabelle:

Nr.	Gewicht in g	Atomgewicht der ersten Fr.	Atomgewicht der letzten Fr.
1	16.0	156.3	145.4
2	14.9	—	148.1
3	13.1	—	153.0
4	11.0	158.6	155.6
5	6.5	—	—
6	6.0	158.5	157.5
7	4.1	158.7	158.4

Hiermit war offenbar der Punkt erreicht, welcher die Entfernung des Yttriums anzeigte. Die Fraktionen der letzten Reihe, deren Atomgewichte sich nur um 0.3 Einheiten, also den möglichen Versuchsfehler, unterschieden, wurden zusammen in Salzsäure gelöst, nach dem Verjagen des Chlors stark mit Wasser verdünnt und, nachdem ein Einleiten von Schwefelwasserstoffgas keinen Niederschlag hervorgerufen hatte, mit Oxalsäure gefällt und verglüht. Die Menge der Oxalsäure wurde so bemessen, dafs ein geringer Anteil der Erden in Lösung bleiben mufste. Die Erden wurden nochmals aus salpetersaurer Lösung in derselben Weise gefällt und bei möglichst niedriger Temperatur in offener Platinschale verglüht; das Gewicht der so erhaltenen Erden betrug noch 3.8 g. Die salpetersaure Lösung war farblos mit minimal gelblichem Stich, der offenbar durch den sehr geringen Holmiumgehalt, den das Spektroskop noch anzeigte, bedingt war. Das Oxalat war weifs, doch war auch hier der gelbliche Stich merklich. Es sei mir hier die Bemerkung gestattet, dafs ein geschultes Auge den Zusatz einer äufserst minimalen Menge eines gelbgefärbten Körpers zu einer farblosen Flüssigkeit bezw. einem weifsen Körper zu entdecken imstande ist; z. B. färbt ein halber Tropfen einer $n/20$ Jodlösung 100 ccm Wasser deutlich gelb, weshalb ich derartige Titrationen auch stets ohne Zusatz von Stärke ausführe.

Die Oxyde wurden jetzt in einer Achatschale zerrieben, nochmals unter Umrühren erhitzt und nach Wiederholung dieser Operation über Natronhydrat aufbewahrt. Was nun zunächst die Farbe der Oxyde betrifft, so schien es mir, als ob dieselbe schon bei dem letzten Fraktionieren der basischen Nitrate ein wenig heller ge-

worden wäre. Während früher von einer zimmtbraunen Färbung einzelner Fraktionen gesprochen werden konnte, so möchte ich jetzt, trotzdem der Gehalt an disponiblem Sauerstoff noch etwas gestiegen war, die Farbe der der gebrannten Terra de Siena an die Seite setzen, doch mit etwas weniger ausgesprochenem rötlichen Ton. Beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, etwa chokoladenbraun, beim Erkalten wieder heller werdend. Es ist nicht unmöglich, dafs der gröfsere Holmiumgehalt der früheren Fraktionen von Einflufs auf die Färbung gewesen ist, doch kann, da Vergleiche nicht mehr angestellt werden konnten, auch ein Irrtum meinerseits vorliegen.

Eine jodometrische Sauerstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 0.46 % Peroxydsauerstoff, entsprechend 11.04 % Tb_2O_4 (Tb = 160 gerechnet). Erhitzen auf dunkle Rotglut im Platintiegel zeigte bei zwei übereinstimmenden Bestimmungen einen Verlust von 1.5 % an, dabei aber, trotzdem die Farbe noch einen Schein heller geworden war, eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes, welcher auf 0.504 bezw. 0.508 % stieg, entsprechend einem Gehalte von 12.10 bezw. 12.19 % Tb_2O_4. Offenbar war die Temperatur beim Verglühen in der Platinschale etwas zu niedrig gewesen, um einerseits die Substanz völlig zu oxydieren, andererseits aber war ein kleiner Rest von Kohlensäure oder Wasser oder von beiden zurückgeblieben. Durch Erhitzen bis zur Gelbglut erfolgte eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes bis auf 0.3 %, wobei die Farbe bedeutend heller wurde. Die Substanz wird im Wasserstoffstrome schon weit unterhalb der Glühhitze völlig weifs; nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome färbt sie sich schon beim Schütteln mit Luft, wie es AUER VON WELSBACH in ähnlicher Weise beim Praseodymtrioxyd beobachtet hat, und durch gelindes Erwärmen erfolgt schnell Oxydation.

Die Bestimmung des Atomgewichtes geschah wie in sämtlichen vorhergehenden Fällen durch Auflösen einer gewogenen Menge der Erde in n/2-Schwefelsäure und Zurücktitrieren mit Natronlauge unter Benutzung von Methylorange als Indikator;[1] stets wurde von dem Gewichte der Erde der Sauerstoffgehalt von 0.3 % in Abzug gebracht. Als Atomgewicht ergab sich die Zahl 158.6.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs mein Präparat, von minimalen Mengen von Holmium und wohl auch Spuren von Yttrium abgesehen, ein Gemenge von Gadoliniumoxyd und Terbiumperoxyd darstellt. Wie hoch in Wirklichkeit der Terbiumgehalt ist,

---

[1] Siehe *Z. anorg. Chem.* **43**, 212.

vermag ich vorläufig noch nicht zu entscheiden; jedenfalls dürfte er wesentlich höher sein als 12 %. Es ist wohl kaum anzunehmen, dafs das Terbium sich beim Glühen an der Luft zu Tb_3O_4 oxydiert, wie es beim Cer der Fall ist. Schon das dem Cer so nahestehende Praseodym gibt beim Glühen ein Superoxyd mit nur 3 % disponiblem Sauerstoff, während es bei relativ niedriger Temperatur mit Salpeter geschmolzen, das Tetroxyd liefert. Das vorliegende Gemisch lieferte, derselben Behandlung unterworfen, ein Produkt mit geringerem Gehalt an Sauerstoff, als es vorher besessen hatte. Im übrigen entzieht es sich auch noch völlig der Beurteilung, inwiefern die Oxydation des Terbiums durch Glühen an der Luft durch die Gegenwart des Gadoliniums beeinflufst wird. Eine Entscheidung ist nur durch völliges Eliminieren des Gadoliniums möglich; nach den bisherigen Erfahrungen dürfte hier das Kristallisieren der basischen Nitrate am schnellsten zum Ziele führen. Hierbei mufs sich das Atomgewicht in den schwächer basischen Anteilen bis auf ein Maximum erhöhen lassen, welches dem Atomgewichte des dann in fast völlig reinem Zustande vorhandenen Terbiums entspricht. Mit 3.8 g Substanz ein derartiges Unternehmen zu Ende zu führen, dürfte jedoch als ausgeschlossen zu betrachten sein; es wird daher zunächst meine Aufgabe sein, etwas mehr Material zu beschaffen. Bei der bekannten Langwierigkeit derartiger Arbeiten können darüber Monate vergehen und hielt ich es deshalb und weil in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten das Studium der seltenen Erden eifrig betrieben wird, für richtig, meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen.

Vienenburg a/Harz, Ende November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1904.

Über Metazirkonsäure, ein der Metazinnsäure entsprechendes Zirkonhydroxyd.

Von

RUDOLF RUER.

Mit 1 Figur im Text.

In nachfolgendem teile ich meine Beobachtungen mit über die Veränderungen, die eine wässerige Lösung von Zirkonoxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen erleidet. Die Untersuchung führte zur Auffindung eines neuen Zirkonhydroxyds, welches zu dem schon bekannten Zirkonhydroxyd in demselben Verhältnisse steht, wie die Metazinnsäure zur gewöhnlichen Zinnsäure.

I. Veränderung einer wässerigen Lösung des gewöhnlichen (Hermannschen) Zirkonoxychlorids $ZrOCl_2 + 8$ aq bei gewöhnlicher Temperatur und bei kurzem Erhitzen.

Das gewöhnliche Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 + 8$ aq ist zuerst von HERMANN seiner Zusammensetzung nach richtig erkannt worden. Man erhält das Salz stets, wenn eine Lösung von Zirkonhydroxyd bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure zur Kristallisation gebracht wird, es wird daher auch kurzweg Zirkonchlorid genannt. Dasselbe ist in reinem Wasser leicht löslich, in wässeriger Salzsäure um so schwerer löslich, je konzentrierter dieselbe ist. Es eignet sich daher in vielen Fällen vorzüglich zur Reindarstellung der Zirkonerde. Ich erwähne diese längst bekannte Tatsache aus dem Grunde, weil HAUSER vor kurzer Zeit das Gegenteil behauptet hat. Nach seinen Angaben[1] ist das Salz leicht löslich, besitzt nur geringe Kristallisationsfähig-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 2024.

keit und man erhält statt seiner leicht gummiartige Massen, die natürlich alle Verunreinigungen der Mutterlauge einschliefsen. Aus diesen Gründen sei das Salz zur Reindarstellung der Zirkonerde ungeeignet. Er schlägt statt dessen das von ihm aufgefundene basische Zirkonsulfat $4 ZrO_2 . 3 SO_3 . 14 H_2O$ vor, dessen Darstellung einige Tage erfordert und mit gewissen Umständen verknüpft ist. Ohne von vornherein bestreiten zu wollen, dafs vielleicht in gewissen Fällen (wofür jedoch Beispiele erst zu erbringen wären) die von HAUSER vorgeschlagene Methode gute Dienste tun kann, möchte ich betonen, dafs alle von HAUSER gegen die Verwendung des Zirkonoxychlorids zur Reinigung der Zirkonerde gemachten Einwendungen ihre Begründung verlieren, sofern man als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern Salzsäure verwendet. Durch Vergröfserung der Konzentration der Salzsäure läfst sich die Löslichkeit des Zirkonoxychlorids in der Kälte fast beliebig verringern, während sie in der Wärme immer noch beträchtlich bleibt, eine Eigenschaft, die das Salz für den vorbenannten Zweck aufserordentlich geeignet erscheinen läfst.

Eine wässerige Lösung von Zirkonoxychlorid erleidet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Veränderung durch Hydrolyse. Das läfst sich leicht durch Leitfähigkeitsbestimmungen beweisen, wie sie in Tabelle 1 für eine $^1/_4$ n. Lösung von Zirkonoxychlorid (= 20.07 g $ZrOCl_2$ + 8 aq im Liter) zusammengestellt sind.

Spezifisches Leitvermögen einer $^1/_4$ n. Lösung des Zirkonoxychlorids $ZrOCl_2$ + 8 aq bei 18°.

Tabelle 1.

5 Minuten nach der Auflösung	1469×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
10 „ „ „ „	1556×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
1 Stunde „ „ „	1867×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
$3^1/_2$ „ „ „ „	1965×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
5 „ „ „ „	1980×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
6 „ „ „ „	1984×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
24 „ „ „ „	2024×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
48 „ „ „ „	2071×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
72 „ „ „ „	2104×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
7 Tage „ „ „	2107×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
Nach dem Aufkochen	2777×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
48 Stunden später	2729×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}
72 „ „	2722×10^{-5} Ohm $^{-1}$ ccm^{-1}

Man ersieht, wie besonders in den ersten Minuten nach der Auflösung sich das Leitvermögen schnell ändert, und zwar nimmt es zu, was sich nur durch die Bildung der ein hohes spezifisches Leitvermögen besitzenden Salzsäure deuten läfst. Nach Verlauf einer Stunde etwa geht die Zunahme des Leitvermögens nur noch langsam vor sich, nach 3 Tagen ist es so gut wie konstant geworden. Durch kurzes Erhitzen auf 100° findet wiederum eine Vergröfserung des Leitvermögens statt und dasselbe nimmt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn überhaupt, jedenfalls nur aufserordentlich langsam wieder ab.

Parallel mit der Zunahme des Leitvermögens geht eine Änderung des analytischen Verhaltens der Lösungen des Zirkonoxychlorids. Ich habe schon in meiner Mitteilung[1] „Über das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats“ darauf aufmerksam gemacht, dafs die Angaben über die Mengen von Säuren und Sulfaten, welche hinreichend sind, um die Reaktion des Zirkonoxychlorids mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak zu verhindern, nur gelten, wenn die Zirkonoxychloridlösung unmittelbar vor Anstellung jedes einzelnen Versuches frisch bereitet wurde. Die Veränderung der Zirkonoxychloridlösung gibt sich nämlich zunächst gerade dadurch zu erkennen, dafs, je länger eine solche Lösung gestanden hat, eine um so gröfsere Menge Sulfat und Säure nötig werden, um die Reaktion mit Oxalsäure resp. oxalsaurem Ammoniak zu verhindern, und sie geht besonders im Anfange so schnell vor sich, dafs es, als es sich darum handelte, diese Mengen zu bestimmen,[2] nicht möglich war, gleichmäfsige Resultate zu erhalten, wenn eine gröfsere Menge Zirkonoxychlorid in Wasser gelöst und aliquote Teile der Lösung für die Versuche verwendet wurden. Zur Bestätigung gebe ich die Mengen, welche zur Verhinderung der Reaktion mit Oxalsäure erforderlich waren, in tabellarischer Form wieder.

(Siehe Tabelle 2, S. 285.)

Um die Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak zu verhindern, mufs man bei normalen Lösungen von Zirkonoxychlorid, welche nur einige Stunden gestanden haben, schon konzentriertere Lösungen von Natrium- resp. Ammoniumsulfat verwenden, als Normallösungen es sind.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **42**, 87.

[2] l. c.

Tabelle 2.

Mengen Normallösungen, welche zu 10 ccm $^1/_1$ n. Zirkonoxychlorid (= 80.3 g $ZrOCl_2$ + 8 aq im Liter) zugefügt werden müssen, um die Reaktion mit Oxalsäure zu verhindern.

Alter der Zirkonlösung	$^1/_1$ n. HCl in ccm	$^1/_1$ n. Na_2SO_4 in ccm	$^1/_1$ n. $(NH_4)_2SO_4$ in ccm	$^1/_1$ n. H_2SO_4 in ccm
Frisch bereitet	20	11—12$^1/_2$	11$^1/_2$—13$^1/_2$	9$^1/_2$
1 Stunde	40	13	14$^1/_2$	9$^1/_2$
24 Stunden	über 50	—	38	9$^1/_2$
8 Tage	über 50	über 50	über 50	über 10

Weiterhin zeigt sich die Veränderung der Zirkonoxychloridlösung dadurch, daſs die im Anfang klaren Flüssigkeiten, welche man durch Zusatz einer zur Lösung des zuerst entstehenden Niederschlags hinreichenden Menge Oxalsäure resp. oxalsauren Ammoniaks zur Zirkonoxychloridlösung erhält, sich nach einiger Zeit wieder trüben. Besonders deutlich tritt dieses bei Anwendung von oxalsaurem Ammoniak ein.

Erhitzt man die $^1/_1$ n. Zirkonoxychloridlösung kurze Zeit auf 100°, so findet gleichzeitig mit der oben erwähnten weiteren Zunahme des Leitvermögens eine noch stärkere Veränderung ihres analytischen Verhaltens statt. Nach dem Abkühlen hat man dann eine Lösung, welche Reaktionen gibt, die ganz verschieden von den normalen Reaktionen der Zirkonsalze sind. So gibt sie mit Natriumsulfat und Ammoniumsulfat dicke Niederschläge, welche in einem Überschusse des Fällungsmittels löslich sind. In unseren Lehr- und Handbüchern findet man die Angabe, daſs Zirkonlösungen mit Natriumsulfat keine, mit Ammoniumsulfat zuweilen eine Fällung geben. Wir erkennen jetzt, daſs dieses unregelmäſsige Verhalten der Zirkonsalzlösungen jedenfalls in der Vorgeschichte der Lösung, nämlich ob dieselbe erhitzt war oder nicht, ihren Grund haben muſs. Dazu kann noch ein verschiedener Säuregehalt in Betracht kommen, denn überschüssige Säure erschwert oder verhindert je nach ihrer Menge die obige Veränderung der Zirkonoxychloridlösungen.

Filtriert man den durch Natriumsulfat in einer aufgekochten Lösung von Zirkonoxychlorid hervorgebrachten Niederschlag ab, so bemerkt man beim Auswaschen, daſs derselbe noch fortwährend Schwefelsäure an das Waschwasser abgibt, nachdem die Chlor-

Reaktion schon längst verschwunden ist. Der ausgewaschene Niederschlag enthält nur Zirkon und Schwefelsäure, er ist also ein basisches Zirkonsulfat. Auch mit freier Schwefelsäure gibt eine solche aufgekochte Zirkonoxychloridlösung einen Niederschlag, der sich, falls man die Schwefelsäure in normaler Verdünnung anwendet, nur allmählich in einem gröfseren Überschufs derselben wieder löst. Im übrigen finden sich die beim Stehen einer Zirkonoxychloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden Veränderungen in erhöhtem Mafse. Natriumsulfat und Ammoniumsulfat verhindern die Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak nur noch, wenn sie in grofser Menge und ganz konzentrierter Lösung vorhanden sind. Die Lösung, die man erhält, wenn man zu der aufgekochten Zirkonoxychloridlösung soviel Oxalsäure zusetzt, dafs sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder löst, trübt sich schon nach ca. 1 Stunde und läfst über Nacht einen dichten Niederschlag fallen. Bei Anwendung von oxalsaurem Ammoniak wird die Lösung nur einen Moment klar, um sich sofort wieder zu trüben und einen dichten Niederschlag abzusetzen.

Aus der in vorstehendem dargelegten, mit der Änderung des Leitvermögens parallel gehenden Änderung des analytischen Verhaltens der Zirkonoxychloridlösung ergibt sich die Richtigkeit der bei der Ermittelung der Konstitution des Zirkonsulfats aufgestellten Behauptung,[1] dafs der zur völligen Verhinderung der Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak benötigte Überschufs von neutralen Sulfaten im Betrage von 30—60 % lediglich in der schnellen Veränderlichkeit einer wässerigen Lösung von Zirkonoxychlorid seinen Grund habe.

II. Über das Endemannsche Zirkonoxychlorid $Zr_2O_3Cl_2$.

ENDEMANN[2] hat durch Fällung einer alkoholischen Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid mittels Äther ein Zirkonoxychlorid dargestellt, dem, wenn wasserfrei gedacht, die Formel $Zr_2O_3Cl_2$ zuzuschreiben ist, das also noch basischer ist, als das gewöhnliche Zirkonoxychlorid, denn es enthält auf 1 Atom Zirkon nur halb so viel Chlor, wie jenes. Ich habe das Salz, welches ein anscheinend amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver bildet, auf die uns hier interessierenden Reaktionen untersucht. Die wässerige Lösung gibt:

[1] *Z. anorg. Chem.* 42, 95.
[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] 11, 219.

1. Mit Oxalsäure einen Niederschlag, löslich im Überschufs. Die Lösung trübt sich nach einigen Minuten wieder.

2. Mit oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag, nicht völlig löslich im Überschufs.

3. Mit Natriumsulfat resp. Ammoniumsulfat einen Niederschlag, der sich im Überschufs nicht vollständig wieder löst.

4. Mit Schwefelsäure einen Niederschlag, der, wenn die Schwefelsäure verdünnt (ca. normal) ist, sich nur allmählich in einem grofsen Überschusse wieder löst. Mit konzentrierterer, ca. 30 %iger Schwefelsäure geht die Wiederauflösung sehr rasch vor sich.

Stellen wir diesen Reaktionen des ENDEMANNschen Zirkonoxychlorids die entsprechenden Reaktionen gegenüber, die eine kurze Zeit auf 100° erhitzte $^1/_1$ äquivalent-normale Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid zeigte. Eine solche Lösung gab:

1. Mit Oxalsäure einen Niederschlag, löslich im Überschufs. Die Lösung trübte sich nach ca. 1 Stunde wieder.

2. Mit oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag, löslich im Überschufs. Die Lösung bleibt nur einen Moment klar, um sich dann sofort wieder zu trüben.

3. Mit Natriumsulfat resp. Ammoniumsulfat einen Niederschlag, vollständig löslich im Überschufs.

4. Mit Schwefelsäure einen Niederschlag, der sich bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure nur langsam in einem Überschusse derselben wieder löst.

Wie man sieht, herrscht in dem Verhalten der beiden Lösungen die gröfste Ähnlichkeit, der Hauptunterschied ist der, dafs die durch Natrium- und Ammoniumsulfat in einer Lösung des ENDEMANNschen Salzes hervorgebrachten Niederschläge sich in einem Überschusse des Fällungsmittels nicht vollständig wieder lösen. Es konnte jedoch durch Mischung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid mit dem ENDEMANNschen Zirkonoxychlorid eine Lösung erzeugt werden, welche einer durch Kochen von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid hergestellten in dieser Beziehung vollkommen glich, indem in einer in solcher Weise hergestellten Lösung je nach der gröfseren oder geringeren Menge des zugesetzten gewöhnlichen Zirkonoxychlorids sich die durch Natriumsulfat und Ammoniumsulfat erzeugten Niederschläge leicht oder schwer in einem Überschufs dieser Reagentien wieder auflösten.

Das ENDEMANNsche Zirkonoxychlorid kann sehr leicht wieder in gewöhnliches Zirkonoxychlorid übergeführt werden. Versetzt man

seine konzentrierte wässerige Lösung mit konzentrierter Salzsäure und erwärmt kurze Zeit, so läfst die Flüssigkeit beim Erkalten die seidenglänzenden Nadeln des gewöhnlichen Zirkonoxychlorids anschiefsen. Bemerkenswert erscheint mir, dafs diese Umwandlung nicht momentan erfolgt. Das geht daraus hervor, dafs die Flüssigkeit beim Eintropfen von Salzsäure einen Moment klar bleibt, während eine Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid beim Eintropfen von Salzsäure an der Einfallsstelle sofort einen dicken Niederschlag gibt, denn gewöhnliches Zirkonoxychlorid ist, wie erwähnt, in konzentrierter Salzsäure sehr schwer löslich. Auch gibt die von den Kristallen abgesaugte Mutterlauge mit Natriumsulfat noch stets eine geringe, im Überschusse lösliche Trübung, zum Beweise, dafs sich auch hier noch kleine Mengen des basischen Salzes, trotz des Überschusses von Salzsäure, der Veränderung durch dieselbe entzogen haben. Sehr ähnlich verhält sich eine durch kurzes Kochen veränderte und dann auf ein geringes Volumen eingedampfte Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid. In einer solchen bringt Zusatz von konzentrierter Salzsäure allerdings sofort einen Niederschlag hervor, was in dem Gehalte an unverändertem Zirkonoxychlorid seinen Grund hat. Erwärmt man nun die Lösung bis zur Auflösung des Niederschlages, so schiefsen auch hier beim Erkalten die charakteristischen seidenglänzenden Nadeln des gewöhnlichen Zirkonoxychlorids an. Die von den Kristallen abgesaugte Mutterlauge gab auch hier stets mit Natriumsulfat eine im Überschusse desselben lösliche Trübung. Auch in diesem Falle hatte sich also noch eine geringe Menge des Umwandlungsproduktes der Rückverwandlung entzogen.

III. Über kolloidales Zirkonhydroxyd.

Nach den bisher mitgeteilten Versuchen hatte es den Anschein, als ob die Veränderung, die eine Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid beim Stehen und ebenso beim Kochen erleidet, ausschliefslich auf einer hydrolytischen Spaltung in Salzsäure einerseits, einbasisches Salz oder kolloidales Hydroxyd andererseits beruhte. Besonders die Tatsache, dafs man durch Mischung des basischeren Endemannschen Zirkonoxychlorids mit dem gewöhnlichen Zirkonoxychlorid Lösungen herstellen konnte, die den durch Kochen veränderten Lösungen von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid in allen Reaktionen glichen, schien schlagend darzutun, dafs von einer tiefer greifenden

Änderung keine Rede sein könne. Nur eine Beobachtung schien dem zu widersprechen. Es ist oben erwähnt, daſs die Rückverwandlung des ENDEMANNschen Zirkonoxychlorids in das gewöhnliche durch Salzsäure in der Kälte nicht momentan erfolgt, und ferner, daſs die durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure rückverwandelte Lösung nach der Kristallisation eine Mutterlauge gibt, in der durch die Reaktion mit Natriumsulfat noch geringe Mengen des basischen Salzes resp. kolloidalen Hydroxyds nachgewiesen werden konnten. Um diese Reaktion zum Verschwinden zu bringen, bedurfte es eines minutenlangen Aufkochens der stark salzsauren Lösung. Eine durch Kochen in $^1/_1$ normaler Verdünnung hydrolisierte und durch nachheriges Eindampfen konzentrierte Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid verhielt sich, wie oben erwähnt, ganz ähnlich, auch hier gab die nach dem Erkalten von den Kristallen getrennte Mutterlauge noch stets eine Trübung mit Natriumsulfat. Aber in diesem letzteren Falle war die Reaktion viel schwieriger zum Verschwinden zu bringen, wie es beim ENDEMANNschen Salze der Fall war, hier bedurfte es, besonders wenn die Lösung lebhaft gekocht hatte, stundenlangen Erhitzens mit konzentrierter Salzsäure. In dieser Hinsicht unterschied sich also die durch Kochen veränderte Lösung des gewöhnlichen Zirkonoxychlorids von der des ENDEMANNschen Salzes. Daher beschloſs ich, die Lösungen zu dialysieren, in der Erwartung, die Lösungen der kolloidalen Hydroxyde zu gewinnen und durch Vergleich derselben näheres über die Natur dieses merkwürdigen Unterschiedes zu erfahren. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Die Dialyse geschah in KÜHNEschen Pergamentschläuchen. Über die bei diesen Versuchen gewonnene Erkenntnis betreffs der Bindung des Chlors in kolloidalen Metallhydroxyden habe ich schon an anderer Stelle berichtet.[1] Ebendort ist auch erwähnt, daſs das bei der Dialyse des gewöhnlichen Zirkonoxychlorids erhaltene Resultat in Widerspruch steht mit einer Angabe von LOTTERMOSER, dessen Versuche, auf diese Weise kolloidales Zirkonhydroxyd zu erhalten, resultatlos waren. Die von demselben zur Begründung seiner Beobachtungen herangezogene Erklärung,[2] wonach das Zirkonchlorid der stark basischen Natur des Zirkonoxyds wegen nicht hydrolytisch gespalten sein solle, steht ebenfalls im Widerspruch mit den von mir oben mitgeteilten Beobachtungen über die Hydrolyse des Zirkonoxychlorids und läſst sich zudem

[1] *Z. anorg. Chem.* **43**, 85.

[2] LOTTERMOSER, Über anorganische Kolloide, S. 10.

schwer in Einklang bringen mit unseren Kenntnissen über die Natur des Zirkonoxyds.

Es wurden nun der Dialyse unterworfen:

1. Eine 3prozentige kalt bereitete wässerige Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 + 8$ aq.

2. Eine kalt bereitete wässerige Lösung des Endemannschen Zirkonchlorids von gleichem Zirkongehalte wie 1.

3. Eine Lösung wie 1, jedoch 2 Stunden zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen.

4. Eine Lösung wie 2, jedoch 2 Stunden zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen.

Die bei der Dialyse der kalt bereiteten Lösungen 1 und 2 erhaltenen Lösungen von kolloidalem Zirkonhydroxyd zeigen untereinander übereinstimmende Eigenschaften, ebenso die aus den zum Sieden erhitzt gewesenen Lösungen 3 und 4 erhaltenen kolloidalen Zirkonhydroxydlösungen.

Was zunächst die Eigenschaften der durch Dialyse der kalt bereiteten Lösungen 1 und 2 erhaltenen Lösungen von kolloidalem Zirkonhydroxyd anbetrifft, so enthielten dieselben etwa 6 g ZrO_2 im Liter und bildeten in auffallendem und durchfallendem Lichte klare Flüssigkeiten. (Sie unterschieden sich in dieser Hinsicht von der von W. Biltz[1] durch Dialyse von Zirkonnitrat erhaltenen kolloidalen Zirkonhydroxydlösung, welche nur in durchfallendem Lichte klar, in auffallendem Lichte aber trüb war. Ich schliefse daraus, dafs die Lösungen von W. Biltz schon merkliche Mengen des weiter unten beschriebenen Metazirkonhydroxyds enthalten haben.) Beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man durchsichtige glasartige Massen, die bei längerem Trocknen zu einem weifsen Pulver zerfallen. Dieselben lösen sich vollkommen durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, nicht vollkommen in konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure auf.

Zusatz von indifferenten Elektrolyten, wie Kochsalz und Salmiak, bewirken Ausscheidung des gelösten Zirkonhydroxyds als Gallerte. Die Lösung ist gegen einen solchen Zusatz um so empfindlicher, je vollkommener das nicht gänzlich fortzudialysierende Chlor entfernt ist. Ich möchte noch folgende Reaktionen erwähnen, aus deren Ähnlichkeit mit den bei den Lösungen des durch kurzes Erhitzen hydrolysierten gewöhnlichen Zirkonoxychlorids und des

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4436.

Endemannschen Zirkonoxychlorids beobachteten Reaktionen (s. o.) geschlossen werden kann, dafs die hydrolytische Spaltung dort wahrscheinlich gröfstenteils bis zur Bildung von kolloidalem Zirkonhydroxyd fortgeschritten ist. Unsere Lösung von kolloidalem Zirkonhydroxyd gibt nämlich:

1. Mit Oxalsäure einen Niederschlag, löslich im Überschufs.

2. Mit oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag, unlöslich im Überschufs.

3. Mit Natriumsulfat einen Niederschlag, nicht, resp. jedenfalls nicht vollkommen löslich im Überschufs.

4. Mit Normalschwefelsäure einen Niederschlag, langsam löslich im Überschufs. Versetzte man $2^1/_2$ ccm unserer ca. 0.6 % ZrO_2 enthaltenden Lösung von Zirkonhydroxyd mit 10 ccm Normalschwefelsäure, so verging bei mehrfachem Umschütteln ca. $^1/_2$ Stunde, bis die Lösung wieder klar geworden war.

Was andererseits die Eigenschaften des durch Dialyse der vorher 2 Stunden gekochten Lösungen 3 und 4 erhaltenen kolloidalen Zirkonhydroxyds anbetrifft, so stimmten dieselben so gut wie völlig mit den oben beschriebenen Eigenschaften überein, die an dem durch Dialyse der nicht gekochten Lösungen 1 und 2 erhaltenen Zirkonhydroxyd beobachtet wurden. Nur in einem Punkte zeigte sich ein Unterschied, nämlich in bezug auf die Löslichkeit des durch Schwefelsäure hervorgebrachten Niederschlages im Überschusse des Fällungsmittels. In den Lösungen von kolloidalem Zirkonhydroxyd, die durch Dialyse der zuvor 2 Stunden gekochten Lösungen 3 und 4 erhalten waren, löste sich der durch Schwefelsäure erzeugte Niederschlag viel langsamer wieder in überschüssiger Schwefelsäure auf. Versetzt man $2^1/_2$ ccm einer solchen, ebenfalls 0.6 prozentigen Lösung von kolloidalem Zirkonhydroxyd mit 10 ccm Normalschwefelsäure, so dauert es ca. 6 Stunden, bevor sich der entstandene Niederschlag wieder vollkommen gelöst hat. Auch wenn man die durch Dialyse der kalt bereiteten Lösungen 1 und 2 erhaltenen Lösungen von kolloidalem Zirkonhydroxyd nachträglich kocht, wird der durch Schwefelsäure hervorgebrachte Niederschlag unlöslicher im Überschusse, und zwar löst sich der Niederschlag um so langsamer auf, je länger die Lösung gekocht worden ist. War beispielsweise eine Lösung, in welcher der unter oben genannten Bedingungen durch Normalschwefelsäure erzeugte Niederschlag sich in $^1/_2$ Stunde wieder löste, vorher 1 Stunde zum Sieden erhitzt, so vergingen $3^1/_2$ Stunden bis

zur Wiederauflösung des Niederschlags, und diese Zeit wurde durch zweistündiges Sieden auf 5 Stunden verlängert.

Wir beobachten hier also, wenn auch zunächst noch in wenig auffallender Weise, eine allmähliche Veränderung des kolloidalen Zirkonhydroxyds durch Erhitzen seiner Lösung und haben dadurch eine Erklärung gefunden für die im Anfange dieses Kapitels erwähnte merkwürdige Verschiedenheit, die eine Lösung des Endemannschen Zirkonoxychlorids und eine durch Kochen veränderte Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid hinsichtlich der Leichtigkeit ihrer Rückverwandlung zeigen.

Bei der nahen Verwandschaft des Zirkons zum Zinn denkt man hier fast unwillkürlich an die bei der entsprechenden Oxydationsstufe des Zinns in so markanter Weise auftretende Isomerierscheinung der beiden Zinnsäuren, jenen ersten, von Berzelius beobachteten, wenn auch nicht erkannten Fall einer Isomerie, der bis heute noch nicht sicher aufgeklärt ist. Die weitere Untersuchung führte denn auch in der Tat zur Auffindung eines neuen Zirkonhydroxyds, dessen Eigenschaften keinen Zweifel darüber aufkommen lassen, daſs dasselbe zu dem bisher bekannten Zirkonhydroxyd in demselben Verhältnisse steht, wie die Metazinnsäure zur Zinnsäure.

Aus diesem Grunde schlage ich für den Körper den Namen Metazirkonsäure oder Metazirkonhydroxyd, für seine Verbindung mit Salzsäuren der Kürze wegen die Bezeichnung Metazirkonchlorid vor, obgleich dieselbe möglicherweise nur eine Adsorptionsverbindung ist (s. u.).

IV. Die Metazirkonsäure und ihre Verbindungen.

1. Darstellung und Eigenschaften des Metazirkonchlorids. Man muſs eine selbst sehr verdünnte Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid viele Tage lang kochen, wenn man sie auch nur zum geringen Teile in das Metachlorid überführen will. Jedenfalls ist es die bei der Hydrolyse frei werdende Salzsäure, welche die Umwandlung erschwert. Es erwies sich schlieſslich folgende Methode zur Gewinnung des Metachlorids als geeignet. 10 g gewöhnliches Zirkonoxychlorid werden in ca. 800 ccm Wasser gelöst und kochend in einem Literkolben aus Jenaer Glas auf ein sehr kleines Volumen (wenige ccm) eingedampft. Es entweicht so ein groſser Teil der durch Hydrolyse frei gewordenen Salzsäure. Man wiederholt diese Operation des Verdünnens und Einkochens noch drei bis vier Mal. Die im Anfange klare Flüssigkeit wird allmählich opalisierend und schlieſslich milchig getrübt. Das letzte

Einkochen wird zweckmäſsig in einem kleinen Becherglase zu Ende geführt, man kocht auf ca. 15 ccm ein. Es setzt sich ein Niederschlag von Metazirkonchlorid zu Boden, die überstehende Flüssigkeit ist nach kurzem Stehen klar und enthält nur wenig Zirkon. Ein Filtrieren des Niederschlages ist nicht zweckmäſsig, denn der äuſserst feinkörnige Niederschlag geht selbst bei Verwendung besonders dichten Filtrierpapieres zum Teil durch das Filter, ein Auswaschen mit Wasser ist unmöglich, da sich der Niederschlag in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit löst, die auf Zusatz von Salzsäure wieder gefällt wird. Es wurde daher zur Reinigung des Metazirkonchlorids von etwa unverändert gebliebenem Zirkonchlorid folgender Weg eingeschlagen, wobei eine Zentrifuge gute Dienste leistete. Nach dem Abgieſsen der überstehenden Flüssigkeit, wodurch schon der gröſste Teil des etwa unverändert gebliebenen Zirkonchlorids entfernt wird, wird der Niederschlag mittels wenig Wasser in das Zentrifugiergefäſs gebracht. Darauf setzt man das drei- bis vierfache Volumen konzentrierter Salzsäure zu und zentrifugiert mit ca. 2000 Umdrehungen in der Minute. Nach kurzer Zeit hat sich das Metachlorid fest zu Boden gesetzt, so daſs die überstehende Flüssigkeit vollkommen abgegossen werden kann. Man rührt jetzt das Metachlorid ein zweites Mal mit Wasser an, setzt wieder konzentrierte Salzsäure zu, zentrifugiert und wiederholt diese Operation noch ein drittes Mal. Das auf diese Weise gereinigte Zirkonmetachlorid, welches man in fast quantitativer Ausbeute erhält, bildet, wenn im Vakuum über Schwefelsäure und Kalihydrat von Feuchtigkeit und Salzsäure befreit, ein weiſses, lockeres amorphes Pulver und zeigte bei Produkten verschiedener Darstellung eine ziemlich konstante Zusammensetzung. Ich führe in folgendem die Zusammensetzung der bei vier verschiedenen Operationen erhaltenen Produkte und das hieraus berechnete Mittel an.

I.	II.	III.	IV.	Mittel
5.14 % Cl	5.40 % Cl	5.06 % Cl	5.05 % Cl	5.16 % Cl
86.28 ZrO_2	87.56 ZrO_2	87.46 ZrO_2	86.26 ZrO_2	86.89 ZrO_2.

Die Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daſs das Metachlorid durch Kochen mit Ammoniak von seinem Salzsäuregehalte befreit wurde.

Beim Trocknen bei 130° entweicht nur wenig Wasser und fast kein Chlor, wie folgende Analyse beweist, wo die Chlorbestimmung in der bei 130° getrockneten Substanz ausgeführt wurde.

3.30 % Trockenverlust bei 130°
86.20 „ ZrO_2
4.92 „ Cl.

In seinen Eigenschaften bildet das Metazirkonchlorid, welches, bezogen auf die gleiche Menge Zirkonoxyd, ungefähr 10 mal weniger Chlor enthält, wie das gewöhnliche Zirkonoxydchlorid $ZrOCl_2 + 8$ aq, ein getreues Abbild des Metazinnchlorids. In konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure ist es fast völlig unlöslich und seine wässerige Lösung wird durch Zusatz dieser Säuren gefällt, giefst man die Säure ab, so löst es sich durch Zusatz von Wasser wieder auf, und zwar nicht zu einer klaren, sondern zu einer milchig getrübten Flüssigkeit. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bewirkt eine vollständige Ausfällung der Metazirkonsäure in Gestalt eines flockigen Niederschlages, welcher sich nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit in reinem Wasser nicht wieder löst. (Engel[1] hat in neuster Zeit gefunden, dafs die bisher als Metazinnsäure bezeichnete Verbindung in 2 Formen existiert, die er als Meta- und Parazinnsäure unterscheidet. Nach der Beschreibung, die Engel von diesen Körpern gibt, würde die Metazirkonsäure der Engelschen Parazinnsäure entsprechen.)

2. Metazirkonsäure in kolloidaler Lösung. Die wässerige Lösung, die man durch Auflösen von Metazirkonchlorid, so wie man es direkt nach dem Zentrifugieren erhält, herstellt, läfst sich durch Dialyse sehr weitgehend von der Salzsäure befreien, ohne dafs sich ihre Eigenschaften erheblich ändern. Die so erhaltene kolloidale Lösung von fast reiner Metazirkonsäure stellt nämlich ebenfalls eine milchige Flüssigkeit dar und ist dem Aussehen nach nicht von einer nicht dialysirten Lösung zu unterscheiden. Eine solche Lösung enthielt in 100 ccm

0.6670 g ZrO_2
und 0.0048 g Cl.

Sie gibt folgende Reaktionen, durch die sie sich, abgesehen von ihrem äufseren Ansehen, zum Teil wesentlich von den kolloidalen Lösungen von gewöhnlichem Zirkonhydroxyd unterscheidet.

a) Zusatz von konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure bewirkt einen Niederschlag, der sich nach dem Abgiefsen der Säure in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit wieder löst.

b) Zusatz von Normalschwefelsäure bewirkt vollständige Aus-

[1] Comptes rendus 125, 465.

fällung in Gestalt eines flockigen Niederschlages. Derselbe löst sich weder in einem Überschusse des Fällungsmittels noch nach Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit in reinem Wasser. Der Niederschlag enthält Schwefelsäure. Durch Kochen mit Salzsäure löst er sich nicht, jedoch nach dem Abgiefsen der Salzsäure in Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit.

c) Zusatz von indifferenten Elektrolyten, wie Kochsalz, Salmiak, bewirkt erst in gröfserer Menge einen flockigen Niederschlag. Derselbe löst sich nach Entfernung des zugesetzten Elektrolyten durch Dekantieren wieder in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit auf.

d) Zusatz von Natriumsulfat bewirkt einen flockigen Niederschlag, unlöslich im Überschusse des Fällungsmittels und ebenfalls unlöslich in reinem Wasser.

e) Oxalsäure bewirkt einen Niederschlag, löslich im Überschusse.

f) Oxalsaures Ammoniak in nicht zu geringer Menge bewirkt einen Niederschlag, unlöslich im Überschufs.

g) Bei Zusatz von Ammoniak tritt in der Flüssigkeit erst nach längerem Stehen ein Niederschlag auf. Erhitzen beschleunigt den Eintritt der Reaktion ein wenig. Enthält die Lösung freie Salzsäure oder Salpetersäure, so bringt Ammoniak sofort eine Fällung hervor, offenbar wegen der ausfällenden Wirkung der entstehenden Ammoniumsalze.

h) Kalilauge und Natronlauge in nicht zu geringer Menge bewirken sofortige Fällung.

i) Beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt die kolloidale Metazirkonsäure als amorpher opaker Rückstand zurück. Derselbe unterscheidet sich äufserlich sehr von dem zuerst durchsichtigen glasartigen Rückstande, den gewöhnliches Zirkonhydroxyd beim Eindampfen hinterläfst. Er löst sich nicht wieder in Wasser. Beim Eindampfen mit Salzsäure erhält man wieder Metazirkonchlorid.

3. Rückverwandlung des Metazirkonchlorids in gewöhnliches Zirkonchlorid. Die Rückverwandlung des Metazirkonchlorids in gewöhnliches Zirkonchlorid durch Salzsäure geht aufserordentlich schwierig vor sich. Verdünnte Salzsäure ist fast ohne Wirkung auf dasselbe. Aber auch, als 5 g Metazirkonchlorid mit ca. 500 g konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang gekocht wurden, hatten sich nur ca. 20 Prozent in gewöhnliches Zirkonchlorid zurückverwandelt. Es bedurfte, um 5 g Metazirkonchlorid vollständig in gewöhnliches Zirkonchlorid zurückzuverwandeln, bei Anwendung von 1 kg konzentrierter Salzsäure eines ca. 30-stündigen Erhitzens.

Leichter geht die Umwandlung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefeläure vor sich. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure hinterbleibt das gewöhnliche neutrale Zirkonsulfat.

4. Die Metazirkonsäure und ihre Eigenschaften, verglichen mit denen des gewöhnlichen Zirkonhydroxyds. Das dem Metazirkonchlorid entsprechende Hydroxyd, die Metazirkonsäure, wird am besten erhalten, wenn man das Metazirkonchlorid so, wie man es durch Zentrifugieren erhält, also ohne es von der überschüssigen Salzsäure zu befreien, in Wasser löst und kochend mit Ammoniak fällt. Der gleichzeitig entstehende Salmiak bewirkt eine bessere Abscheidung des Niederschlages. Man wäscht denselben mit Wasser vollständig aus.

Man erhält die Metazirkonsäure so in Form eines schleimigen Niederschlages, der auf dem Filter ein viel geringeres Volumen einnimmt, als eine gleiche Menge gewöhnlichen Zirkonhydroxyds. Durch kurzes Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird sie wieder in Metazirkonchlorid übergeführt; die Analyse des so erhaltenen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrockneten Produktes ergab

5.00 % Cl
86.93 „ ZrO_2.

Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man die Metazirkonsäure als amorphe Masse, die zerrieben ein lockeres, weifses Pulver bildet. Ich teile in folgendem die Analysenresultate zweier bei verschiedenen Operationen erhaltenen, im Vakuum getrockneten Produkte mit.

I.	II.
0.87 % H_2O, bei 100° entweichend	1.51 % H_2O, bei 100° entweichend
8.40 „ H_2O, b. Glühen entweich.	8.67 „ H_2O, b. Glühen entweich.
90.73 „ ZrO_2.	89.82 „ ZrO_2.

Berechnet man den Wassergehalt der bei 100° getrockneten Substanz, so erhält man

I.	II.
8.47 % H_2O	8.81 % H_2O
91.53 „ ZrO_2	91.19 „ ZrO_2

Die Analysen stimmen ziemlich genau auf die Formel $3\,ZrO_2 . 2H_2O$, welche verlangt

8.94 % H_2O
91.06 „ ZrO_2.

Beim Glühen geht die Metazirkonsäure ohne Feuererscheinung in Zirkonerde über und unterscheidet sich auch

hierdurch von dem gewöhnlichen Zirkonhydroxyd[1] (s. u.). Die so erhaltene Zirkonerde zeigte ein spezifisches Gewicht von 5.65 und liefs auch in ihren sonstigen Eigenschaften keinen Unterschied von der aus gewöhnlichem Zirkonhydroxyd erhaltenen Zirkonerde erkennen. Sie war unlöslich in kochender konzentrierter Salzsäure und löste sich nur schwierig beim Abrauchen mit einem Gemisch von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil Wasser.

Zum Zwecke des Vergleichs wurden die Eigenschaften des gewöhnlichen Zirkonhydroxyds, wie man es durch Fällung einer wässerigen Lösung von gewöhnlichem Zirkonchlorid mit Ammoniak erhält, untersucht, und zwar wurde sowohl ein in der Kälte, wie ein bei Siedehitze gefälltes Präparat dargestellt. Der Unterschied zwischen beiden ist gering und beschränkt sich im wesentlichen darauf, dafs das heifs gefällte Zirkonhydroxyd sich in verdünnten Säuren nicht wieder auflöst.[1] In konzentrierter Salzsäure sind beide löslich, man erhält beim Eindampfen und Krystallisieren das gewöhnliche Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 + 8$ aq. Ein gewisser Unterschied zeigt sich noch im Aussehen der noch feuchten Niederschläge, indem der heifs gefällte etwas voluminöser und durchscheinender ist, wie der kalt gefällte. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man amorphe Massen, welche sich zu einem feinen weifsen Pulver zerreiben lassen. Merkwürdiger Weise erscheint, trotzdem der feuchte Niederschlag von gewöhnlichem Zirkonhydroxyd viel voluminöser ist, wie der von Metazirkonsäure, das im Vakuum getrocknete und dann zerriebene Zirkonhydroxyd als ein weniger lockeres Pulver, wie die in gleicher Weise behandelte Metazirkonsäure. Das im Vakuum getrocknete Zirkonhydroxyd zeigt die folgende Zusammensetzung. I bezieht sich auf ein bei gewöhnlicher Temperatur, II auf ein bei Siedehitze gefälltes Präparat, man sieht, dafs beide sich in der Zusammensetzung kaum voneinander unterscheiden.

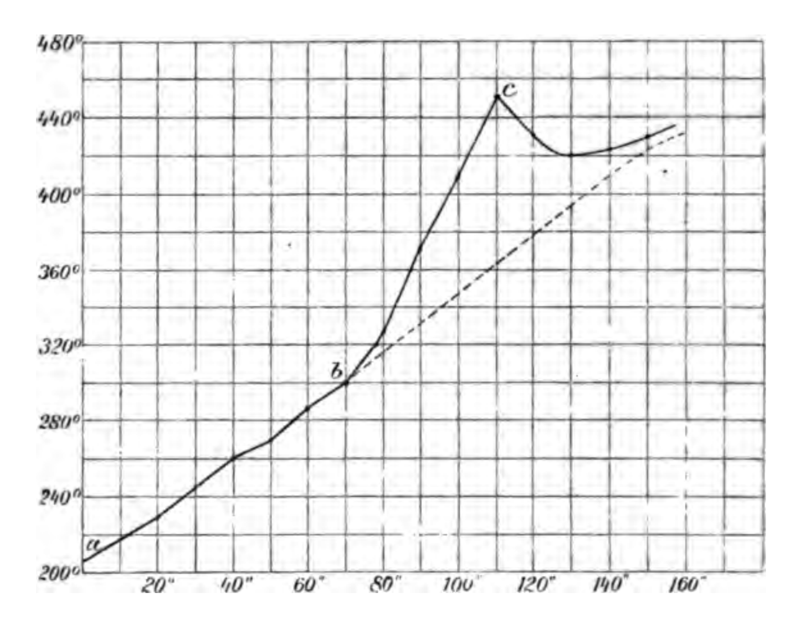
I.	II.
4.18 % H_2O, bei 100° entweichend	3.35 % H_2O, bei 100° entweichend
12.65 „ H_2O, b. Glühen entweich.	12.75 „ H_2O, b. Glühen entweich.
83.17 „ ZrO_2.	83.90 „ ZrO_2.

Berechnet man den Wassergehalt der bei 100° getrockneten Substanz, so erhält man

I.	II.
13.20 % H_2O	13.19 % H_2O
86.80 „ ZrO_2	86.81 „ ZrO_2

[1] Vergl. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie II, 1, S. 619, wo das gewöhnliche Zirkonhydroxyd als Metazirkonsäure bezeichnet wird.

Die Analysen stimmen für das bei 100° getrocknete Zirkonhydroxyd ziemlich genau auf die Formel $ZrO_2 . H_2O$ (verlangt 12.86 % H_2O), eine übrigens schon von BERZELIUS beobachtete Tatsache. Aufser durch seinen höheren Wassergehalt unterscheidet sich das gewöhnliche Zirkonhydroxyd von der Metazirkonsäure dadurch, dafs es beim Erhitzen ein lebhaftes Erglimmen zeigt. Ich



bestimmte die Temperatur, bei der diese von einer starken Wärmeentbindung begleitete Reaktion stattfindet, durch Aufnahme einer Erhitzungkurve (Figur 1) mittelst eines Platinrhodiumelementes zu etwa 300°.[1] Auf der Abszissenachse ist die Zeit in Sekunden, auf der Ordinatenachse die Temperatur in Celsius-Graden abgetragen. Die ausgezogene Linie gibt die beobachteten Temperaturen, die gestrichelte Linie zeigt den Temperaturverlauf an, wie er stattfinden würde, wenn nicht im Punkte *b*, der bei etwa 300° liegt, eine neue Wärmemenge, eben die Reaktionwärme, zur Wirkung käme. Aus dem vertikalen Abstande des höchsten Punktes *c* der beobachteten Erhitzungskurve von der gestrichelten Linie, der etwa 86° entspricht, und aus der spezifischen Wärme[2] des Zirkonoxyds = 0.1076 ergibt sich als Minimalbetrag für die Umwandlungs-

[1] Vergl. TAMMANN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10**, 585.

[2] NILSON und PETTERSSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 1459.

wärme 86 × 0.1076 = 9.2 cal. pro 1 g ZrO_2. Überlegt man, daſs in lockeren Pulvern die Wärmeleitung eine sehr schlechte ist, so erkennt man, daſs der wahre Wert der Reaktionswärme den Minimalbetrag bedeutend übertreffen muſs.

Ich habe mehrere Versuche gemacht, das Zirkonhydroxyd unterhalb der Temperatur, bei der diese Reaktion eintritt, vollständig zu entwässern, da mir die Vergleichung eines so gewonnenen Zirkonoxyds mit dem durch höheres Erhitzen erhaltenen von Interesse erschien. Diese Versuche hatten nicht den gewünschten Erfolg. Der geringste Wassergehalt, den ich bei einem Präparate, welches noch die Glimmerscheinung zeigte, erreichen konnte, betrug 1.90 %. Als dann, um weiteres Wasser zu vertreiben, die Temperatur etwas erhöht werden muſste, hatte das Präparat die Eigenschaft, beim Erhitzen zu erglimmen, verloren, enthielt aber trotzdem noch 1.18 % Wasser. Wenn nun auch die Darstellung eines solchen Zirkonoxyds nicht gelang, so zeigen die Versuche doch, daſs nicht die Abgabe des Wassers die Reaktion ist, welche mit dieser Wärmeentwickelung verläuft. Es tritt vielmehr anscheinend eine Umwandlung in ein anderes Zirkonoxyd schon bei einer Temperatur ein, bei der das ursprüngliche Zirkonhydroxyd noch nicht sein ganzes Wasser abgibt.

Das spezifische Gewicht des durch Glühen des gewöhnlichen Zirkonhydroxyds erhaltenen Zirkonoxyds bestimmte ich zu 5.66. Wie schon erwähnt, stimmte es auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit der aus der Metazirkonsäure dargestellten Zirkonerde überein.

V. Deutung der beobachteten Isomerie-Erscheinung.

Die Zinnsäure-Isomerie, wie ich sie kurz nennen will, wurde lange Zeit als einzig in ihrer Art dastehend angesehen. Sie scheint jedoch im Gegenteil bei den vierwertigen Elementen eine verbreitete, wenn nicht allgemeine Erscheinung zu sein. Das zweite Element, bei dem eine solche Isomerie beobachtet wurde, ist das Titan. Vor einiger Zeit haben Wyrouboff und Verneuil[1] und besonders Stevens[2] darauf aufmerksam gemacht, daſs auch der schon längst bekannte Isomeriefall der Metathorsäure in diese Klasse gehört.

---

[1] *Compt. rend.* **127**, 863.
[2] *Z. anorg. Chem.* **27**, 41.

Jetzt kommt als viertes Element das Zirkon hinzu. Die Analogie dieser Erscheinung bei den vier verwandten Elementen läfst es gestattet erscheinen, aus den bei Untersuchung eines Falles gesammelten Erfahrungen Schlüsse für die anderen Fälle zu ziehen. Nun beobachten wir gerade beim Zirkon ein besonders einfaches und durchsichtiges Verhalten, einfach und durchsichtig allerdings nur in Gegenüberstellung zu den recht verwickelten Verhältnissen, die wir bei dem Urphänomen, der Zinnsäuren-Isomerie, antreffen und die das Studium desselben so sehr erschwert haben.

Zunächst haben die Versuche gezeigt, dafs die Metazirkonsäure und ihre Verbindungen ausschliefslich kolloidale Lösungen zu bilden vermögen. Das lehrt sofort das milchige Aussehen dieser Lösungen, das lehrt ferner die völlige Gleichheit, die eine Lösung von Metazirkonchlorid vor der Dialyse und nach der Dialyse, nachdem sie von der Salzsäure befreit ist, in ihrem Verhalten zeigt. Bei Übertragung dieser Beobachtung auf die anderen Metasäuren möchte ich erwähnen, dafs schon 1888 van Bemmelen[1] seine Überzeugung von der kolloidalen Natur der Metazinnsäure ausgesprochen und durch ausgezeichnete Versuche gestützt hat. Seine Ansicht scheint jedoch nicht durchgedrungen zu sein, wohl aus dem Grunde, weil er alle bei der Zinnsäuren-Isomerie beobachteten Tatsachen durch die Annahme einer graduellen Änderung des Kolloids der gewöhnlichen Zinnsäure erklären wollte und weil eine solche Erklärung doch wohl nicht allen beobachteten Tatsachen genügend Rechnung tragen konnte.

Wir müssen nämlich, und das scheint mir ein weiteres wesentliches Ergebnis der Untersuchung des Zirkons zu sein, nicht nur eine Verschiedenheit der Hydroxyde, sondern auch eine Verschiedenheit der denselben zugrunde liegenden Oxyde annehmen. Es ist im experimentellen Teile ausgeführt, dafs die starke Wärmeentwickelung, die beim Erhitzen des gewöhnlichen Zirkonhydroxyds beobachtet wird, wahrscheinlich auf eine Umwandlung des Oxyds in ein anderes zurückzuführen ist. Die geringe, sich zudem noch wenig ändernde Wassermenge, die bei dieser Umwandlung noch zugegen ist, spielt jedenfalls nur eine sekundäre Rolle. Da nun die Metazirkonsäure diese Wärmetönung nicht zeigt, obgleich das resultierende Zirkonoxyd mit dem aus dem gewöhnlichen Hydroxyd erhaltenen identisch ist, so mufs man ohne Frage annehmen, dafs das ihr zugrunde liegende Oxyd dem durch Glühen

[1] *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 7, 98.

der beiden Formen erhaltenen Oxyde auf jeden Fall näher steht, wie das dem gewöhnlichen Hydroxyde zugrunde liegende Oxyd. Wir können sogar, so lange keine Beobachtungen dem widersprechen, annehmen, daſs jene beiden Oxyde miteinander identisch sind. Dann liegt also die Sache so, daſs

1. dem gewöhnlichen Zirkonhydroxyd ein Oxyd entspricht, welches sich ganz wasserfrei nicht darstellen läſst, da es bei etwa 300°, wo es noch 1.90 °/₀ Wasser enthält, in ein anderes Oxyd, die gewöhnliche Zirkonerde, übergeht und

2. der Metazirkonsäure die gewöhnliche Zirkonerde entspricht.

Bei der Titansäure sind ganz analoge Beobachtungen gemacht worden. Wir werden verallgemeinernd annehmen, daſs hier und ebenso beim Zinn und Thor den isomeren Hydroxyden ebensoviele verschiedene Oxyde, die jedoch nicht isolierbar zu sein brauchen, zugrunde liegen. Daſs die Isomerie der Zinnsäuren nicht in dem Grade der Hydratation gesucht werden darf, sondern andere Ursachen hat, ist schon von R. Lorenz[1] nachgewiesen worden.

Darüber, in welchem Verhältnisse diese Oxyde zueinander stehen, ob insbesondere die von Frémy[2] bei der Untersuchung der Zinnsäuren geäuſserte Ansicht, daſs die Metazinnsäure das Hydrat eines polymeren Oxyds sei, die richtige ist, geben meine Versuche keinen sicheren Aufschluſs. Allerdings würde man im allgemeinen aus der geringen Menge Chlor, die sich in dem durch konzentrierte Salzsäure ausgefällten Metachlorid befindet, auf ein sehr hohes Äquivalentgewicht der Metazirkonsäure schlieſsen können. Allein das scheint mir in diesem Falle nicht statthaft zu sein. Die Metazirkonsäure ist ein Kolloid, und auf solche Substanzen lassen sich unsere bei der Untersuchung kristallisierter Substanzen gewonnenen Erfahrungen nicht übertragen. Von einfachen Verbindungsverhältnissen ist im allgemeinen in solchen Fällen keine Rede. Nicht einmal die Tatsache, daſs die Salzsäure bei über 100° noch nicht entweicht, kann als beweisend dafür angesehen werden, daſs das Metazirkonchlorid eine normale, dem Gesetze der multiplen Proportionen gehorchende Verbindung ist. Meine Beobachtungen lassen bis jetzt sehr wohl noch die Möglichkeit offen, daſs hier eine Adsorbtionsverbindung (zwischen dem festen Hydrosol der Metazirkonsäure und Salzsäure) vorliegt.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **9**, 369.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **45**, 200.

Legt man der Bestimmung des Wassergehaltes in der Metazirkonsäure, die auf die Formel $3ZrO_2 . 2H_2O$ für die bei 100° getrocknete Substanz hinweist, Wert bei, so würde sich für das derselben zugrunde liegende gewöhnliche Zirkonoxyd als kleinste Formel $(ZrO_2)_3$ ergeben. Für die Annahme, daſs die Metazirkonsäure ein höheres Molekulargewicht hat, wie das gewöhnliche Zirkonhydroxyd, scheint mir jedoch am meisten ihre gröſsere Beständigkeit als Kolloid zu sprechen. Die organische Chemie zeigt nämlich, daſs die Fähigkeit, beständige Kolloide zu bilden, nur sehr hochmolekularen Verbindungen zukommt.

Zusammenfassung.

Die wesentlichen Resultate dieser Untersuchung sind folgende:

1. Gewöhnliches Zirkonchlorid erleidet in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Hydrolyse, durch welche sein analytisches Verhalten, namentlich gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von Säuren und Sulfaten, etwas geändert wird.

2. Kurzes Erhitzen zum Sieden bewirkt noch weitergehende Hydrolyse, mit der eine noch stärkere Änderung des analytischen Verhaltens parallel geht. So geben solche Lösungen mit Natriumsulfat und Ammoniumsulfat Niederschläge, die sich im Überschusse des Fällungsmittels wieder lösen. Der durch verdünnte Schwefelsäure erzeugte Niederschlag löst sich nur langsam im Überschusse wieder auf.

3. Gleichzeitig findet aber durch das Kochen noch eine tiefergreifende Veränderung statt, indem das durch Hydrolyse abgespaltene Zirkonhydroxyd sich in ein anderes Hydroxyd verwandelt. Diese Umwandlung geht sehr langsam vor sich, doch ist sie nach 2 Stunden schon bemerkbar, wie durch Vergleich der aus einer kalt bereiteten und einer 2 Stunden gekochten Zirkonoxychloridlösung erhaltenen kolloidalen Zirkonhydroxyde nachgewiesen werden konnte.

4. Das neue Zirkonhydroxyd steht zum gewöhnlichen Zirkonhydroxyd in demselben Verhältnisse, wie die Metazinnsäure zur gewöhnlichen Zinnsäure. Es wurde daher Metazirkonsäure genannt. Die beste Darstellungsweise besteht in wiederholtem Einkochen und Wiederverdünnen einer ca. 1 prozentigen Lösung von gewöhnlichem Zirkonoxychlorid. Die Reaktionen der Metazirkonsäure sind denen

der Metazinnsäure ganz analog. Sie wird durch konzentrierte Salzsäure nur sehr langsam in gewöhnliches Zirkonchlorid zurückverwandelt. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure wird sie in gewöhnliches Zirkonsulfat verwandelt.

5. Die Metazirkonsäure hat, bei 100° getrocknet, einen Wassergehalt, der der Formel $3ZrO_2.2H_2O$ entspricht. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen, bei 100° getrockneten Zirkonhydroxyds entspricht der Formel $ZrO_2.H_2O$.

6. Die Metazirkonsäure und ihre Verbindungen mit Säuren vermögen nur kolloidale Lösungen zu bilden.

7. Dem gewöhnlichen Zirkonhydroxyd und der Metazirkonsäure entsprechen höchstwahrscheinlich zwei verschiedene Oxyde. Das dem gewöhnlichen Zirkonhydroxyd entsprechende Oxyd konnte nicht wasserfrei erhalten werden, da es, bei etwa 300°, bevor es seinen letzten Rest von Wasser abgibt, unter Aufglimmen und starker Wärmeentwickelung in gewöhnliche Zirkonerde übergeht. Das der Metazirkonsäure entsprechende Oxyd ist das gewöhnliche Zirkonoxyd oder steht ihm zum mindesten sehr nahe.

8. Die Zinnsäuren-Isomerie ist eine verbreitete, wenn nicht allgemeine Erscheinung bei den vierwertigen Elementen. Sie wurde aufser beim Zinn und Zirkon auch noch beim Titan und Thorium beobachtet. Wegen der völligen Übereinstimmung, welches die genannten Elemente in dieser Hinsicht zeigen, erscheint es gestattet, die aus der Untersuchung des Zirkons, welches das durchsichtigste Verhalten zeigt, gezogenen Schlüsse auf die anderen Elemente zu übertragen. Danach sind die Lösungen der Metasäuren und ihrer Verbindungen kolloidal, und den verschiedenen Hydroxyden entsprechen isomere Oxyde, die jedoch nicht alle wasserfrei darstellbar zu sein brauchen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1904.

Über kristallisiertes Chromiphosphat.

Von

HUGO SCHIFF.

Mit 1 Figur im Text.

Bei Ausführung von Bestimmungen des Chromoxyds als Phosphat nach der Methode von CARNOT[1] wurde Chromiphosphat in gut ausgebildeten Kristallen erhalten. Bereits 1846 hat RAMMELSBERG[2] die Verbindungen untersucht, welche bei allmählichem Zusatz einer Lösung von Dinatriumphosphat zu einer solchen von Chromalaun entstehen. In den ersten Fällungen erhielt er heller oder dunkler violett gefärbte, manchmal kristallinische Pulver, deren Zusammensetzung der Formel $CrPO_4 + 6H_2O$ sehr nahe entsprachen. Auch W. SKEY[3] spricht von einem kristallinischen Chromiphosphat $CrPO_4 + 12H_2O$, welches er als dem Delvauxit $FePO_4 + 12H_2O$ analog betrachtet. Dagegen erhielten DOWLING und PLANKETT[4] aus Chromchlorid und Dinatriumphosphat nur eine amorphe grüne Verbindung. Ein grünes Phosphat $CrPO_4 + 3H_2O$ ist auch von RAMMELSBERG bei Überschufs von Natriumphosphat erhalten worden.

Versetzt man eine in der Kälte bereitete, mäfsig konzentrierte Lösung von Chromalaun mit einer solchen von Dinatriumphosphat, so dafs erstere noch in starkem Überschufs verbleibt, dann entsteht zuerst eine rötlichgraue anfangs gelatinöse Fällung, welche sich alsbald in Form eines feinen Pulvers absetzt. Läfst man dasselbe etwa 48 Stunden ruhig in der Flüssigkeit, so wird es dunkler violett, kristallinisch und verwandelt sich zuletzt in 1 bis $1^1/_2$ mm

[1] *Compt. rend.* **94** (1882), 1313.
[2] *Pogg. Ann.* **68** (1846), 391.
[3] *Jahresb. f. Chem.* **1870**, 282.
[4] *Jahresber. f. Chem.* **1858**, 164.

grofse, dunkelviolette, stark glänzende Kristalle, welche man auf Löschpapier bei mittlerer Temperatur trocknet, denn schon unterhalb 100° fangen die Kristalle an Wasser zu verlieren und sich in grüne Pseudomorphosen zu verwandeln, noch ehe der Wasserverlust ein Mol. beträgt.

Die von den Kristallen abgegossene Flüssigkeit ist stark sauer, entsprechend der Gleichung:

$$2CrKS_2O_8 + 2Na_2HPO_4 = 2CrPO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Die saure Reaktion scheint eine der Bedingungen für die Bildung der Kristalle zu sein. In fast neutralen Lösungen erhält man nur grüne flockige Verbindungen.

Die mit etwas Wasser gewaschenen Kristalle enthalten kein Natrium. Der Gehalt an Kristallwasser $CrPO_4 + 6H_2O$ entspricht dem bereits von Rammelsberg für das violette Pulver gefundenen Wert, wie dies die folgenden, von Dr. A. Alitti erhaltenen Zahlen zeigen:

1.1222 g verloren bei 100°	0.3054 g Wasser
dann zwischen 100° und 250° noch	0.0786 „ „
beim Ausglühen weitere	0.0904 „ „

Daraus ergibt sich für 100 Teile:

	Berechnet:	Gefunden:
Verlust für $4H_2O$	28.22 %	27.12 %
für weiteres H_2O	7.06 „	7.01 „
für das letzte H_2O	7.06 „	8.07 „
Im Ganzen:	42.34 %	42.20 %

Bei 100° werden $3H_2O$ leicht eliminiert, während bei dieser Temperatur das vierte H_2O selbst nach drei Tagen noch nicht vollständig entwichen war. Die letzten Wasseranteile entweichen bei starkem Ausglühen vor der Gebläselampe. Die wasserfreie Verbindung ist ein in der Hitze schwarzes, in der Kälte graurotes Pulver.

Das bereits von Rammelsberg beschriebene hellviolette, manchmal kristallinische Pulver wird erhalten, wenn man der Lösung von Chromalaun diejenige des Natriumphosphats in gröfserer, aber immer noch zur vollständigen Zersetzung unzureichender Menge zufügt. Das schwere Pulver verwandelt sich auch nach vieltägigem Ver-

weilen unter der Flüssigkeit **nicht** in Kristalle. Es enthält ebenfalls 6 H_2O.

1.0036 g verloren beim Glühen 0.4208 g Wasser = 41.94 %
Berechnet für 6 H_2O: 42.34 „

Die Verbindung $CrPO_4 + 2H_2O$ könnte als ein Orthophosphat $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>PO.OCr<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ betrachtet werden. Als lebhaft blattgrünes Pulver kann sie erhalten werden, wenn man die höher gewässerten Verbindungen mit Acetanhydrid kochen läfst. Acetylderivate bilden sich dabei nicht. Weniger zugunsten dieser Formel spricht es, dafs die Verbindungen mit $2H_2O$ und mit $3H_2O$ sich nicht mit trockenem Ammoniakgas verbinden. In wässerigem Ammoniak sind die Kristalle auch nur wenig löslich.

Die violetten Kristalle und die schon bei anfangendem Wasserverlust daraus entstehenden grünen Pseudomorphosen entsprechen vielleicht den beiden Reihen der blauen und grünen Chloride und Bromide, welche ebenfalls 6 H_2O enthalten.

Das spezifische Gewicht der Kristalle wurde in trockenem Benzol vom Siedepunkt 80°—80.5° und vom spezifischen Gewicht 0.8861 bei 14° bestimmt. Zur Vermeidung von Erwärmung und Luftabsorption diente die für solche Zwecke von SCHIFF und MONSACCHI[1] empfohlene Füllvorrichtung. Es wurde gefunden:

	I.	II.
Chromiphosphat	2.8141 g	2.8463 g
Verdrängtes Benzol	1.1773 „	1.1875 „
Spezif. Gewicht bei 14°/4°	2.118 „	2.124 „
	Mittel: 2.121	

Die folgenden kristallographischen Daten verdanke ich der Güte von Dr. U. PANICHI, Assistent im hiesigen mineralogischen Laboratorium.

Kristallform triklin. Bei der ungleichen Ausbildung der Kristalle geben die auf 100 gemessenen Flächenwinkel keine ganz konstanten Werte. Bei drei Kristallen wurde gefunden:

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 296.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
61.6	67.17	53.46	59.12	61.9	57.3
59	71.51	48.6	60.9	68.3	52.3
62.5	72.20	45.2	61	—	—

Im Mittel einer gröfseren Anzahl von Kristallen in runden Zahlen:

$$b = e = 70^{0};\ a = d = 60^{0};\ c = f = 50^{0}.$$

Ein entsprechendes kristallisiertes Chromiarseniat konnte nicht erhalten werden. Dinatriumarseniat gibt mit überschüssig verbleibendem Chromalaun eine grüne Flüssigkeit. Bei Überschufs an Arseniat oder bei Zusatz von Natriumacetat scheidet sich nur ein grünes pulveriges oder flockiges Chromiarseniat aus, welches unter der Flüssigkeit nicht kristallinisch wird.

Florenz, Istituto di studi superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1904.

Die Fällung von Baryumbromid durch Bromwasserstoffsäure.

Von

NORMANN C. THORNE.[1]

In früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium[2] sind Verfahren zur Trennung und Bestimmung einiger wasserhaltiger und wasserfreier Chloride durch Einwirkung von Chlorwasserstoff studiert worden. In der vorliegenden Arbeit wird eine ähnliche Trennung und Bestimmung von Baryumbromid durch Bromwasserstoff beschrieben.

Die für diese Versuche verwendete Bromwasserstoffsäure wurde dargestellt durch Eintropfen von flüssigem Brom aus einem Hahntrichter in eine Lösung von Naphtalin in Kerosin. Das entwickelte Bromwasserstoffgas wurde zur Reinigung durch einen Turm geleitet, in dem sich abwechselnd Schichten von Glaswolle und rotem Phospor befanden; es passierte sodann einen Wasserverschlufs und wurde hierauf in destilliertes Wasser bis zur Sättigung eingeleitet.

Zur Darstellung von reinem Baryumbromid wurde Chlorbaryum in Wasser gelöst, das Baryumkarbonat durch Ammoniumkarbonat und Ammoniak gefällt, hierauf der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen und in Bromwasserstoffsäure gelöst. Das beim Eindampfen der Lösung zur Trockne entstehende Baryumbromid wurde für die folgenden Versuche benutzt.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde eine gewogene Menge von Baryumbromid in einen möglichst kleinen Volumen Wasser gelöst und mit Bromwasserstoffsäure oder einem Gemisch von Brom-

[1] Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] *Amer. Journ. Sc.* [3] **43**, 521 (MAR.); [4] **2**, 416 (GOOCH u. HAVENS); [4] **4**, 3 (HAVENS); [4] **6**, 45 (HAVENS); [4] **6**, 396 (HAVENS).

wasserstoffsäure und Äther zu gleichen Volumen behandelt. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Bromwasserstoffgas gesättigt und über Asbest filtriert. Der Niederschlag wurde mit einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Äther gewaschen, im Luftbade oder über dem Bunsenbrenner getrocknet und als $BaBr_2$ gewogen. Die Einzelheiten dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle I.

Angew. $BaBr_2$ in g	HBr in ccm	HB u. Äther in ccm	Gef. $BaBr_2$ in g	Fehler in g
0.2932	30		0.2934	+0.0002
0.1264	30		0.1260	−0.0004
0.1134	30		0.1132	−0.0002
0.1347		30	0.1367	+0.0020
0.1040		30	0.1035	−0.0005
0.0744		20	0.0748	+0.0004
0.1197		30	0.1211	+0.0014
0.4327	30		0.4345	+0.0018

Beträchtliche Schwierigkeiten machte es, das Baryumbromid so zu trocknen, dafs konstantes Gewicht erhalten wurde; das zurückbleibende wasserfreie Baryumbromid löste sich nicht vollständig in Wasser. Den Resultaten dieser Versuche fehlte deswegen die Gleichförmigkeit. In der Annahme, dafs die Quelle der Ungenauigkeit in der Bildung von Oxybromid zu suchen wäre, wurde der Niederschlag bei den folgenden Versuchen nach dem Filtrieren über Asbest mit Ammoniumbromid behandelt und dann auf einem Radiator getrocknet, zuerst bei niedriger Temperatur und hierauf bei einer Temperatur, die die Verflüchtigung des Ammoniumbromids gestattete. Wenn das Thermometer im Radiator eine Temperatur von 250° C. zeigte, ging alles Ammoniumbromid fort und es verblieb ein Baryumbromid, welches, wie die die folgende Tabelle zeigt, konstante Resultate ergab.

(S. Tabelle II, S. 310.)

Diese Resultate zeigen deutlich, dafs reines Baryumbromid frei von Oxybromid vollständig aus einer Lösung in Wasser durch Behandlung mit einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Äther zu gleichen Teilen und durch Sättigen der Lösung mit Bromwasserstoff ausgefällt werden kann.

Tabelle II.

Angew. $BaBr_2$ in g	HBr u. Äther in ccm	Gef. $BaBr_2$ in g	Fehler in g
0.1330	30	0.1534	+0.0004
0.1013	30	0.1016	+0.0003
0.2769	30	0.2760	−0.0009
0.2359	30	0.2353	−0.0006
0.1580	30	0.1579	−0.0001
0.2955	30	0.2947	−0.0008
0.2822	30	0.2813	−0.0009
0.1962	30	0.1962	0.0000
0.4127	30	0.4125	−0.0002
0.2751	30	0.2750	−0.0001
0.3181	30	0.3183	+0.0002
0.3049	30	0.3039	−0.0010
0.3754	30	0.3752	−0.0002

Einige Versuche, bei denen die Fällung durch ein Gemisch von konz. Bromwasserstoffsäure und Äther zu gleichen Teilen bewirkt war, jedoch ohne Sättigung mit dem Gas, führten zu ähnlichen Resultaten. Bei diesen Versuchen war das Ausgangsmaterial wasserhaltiges Baryumbromid $BaBr_2 \cdot 2H_2O$.

Tabelle III.

Angew. $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ in g	HBr u. Äther 1 : 1 in ccm	Gef. $BaBr_2$ in g	Ber. $BaBr_2$ in g	Fehler in g
0.2008	30	0.1793	0.1790	+0.0003
0.2041	30	0.1822	0.1820	+0.0002
0.2047	30	0.1821	0.1825	−0.0004
0.2171	30	0.1937	0.1936	+0.0001
0.3101	30	0.2728	0.2765	+0.0003
0.5035	30	0.4496	0.4490	+0.0006
0.5015	30	0.4476	0.4473	+0.0003

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Baryumchlorid in Gegenwart oder Abwesenheit von Calcium und Magnesiumsalzen wurde hierauf untersucht. Eine gewogene Menge von Baryumchlorid $BaCl_2 . 2H_2O$ wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Äther zu gleichen Teilen behandelt. Die ganze Lösung wurde mit Bromwasserstoff gesättigt, der Niederschlag über Asbest abfiltriert und nach der Behandlung

mit Ammoniumbromid — zur Vermeidung der Bildung von Baryumoxybromiden — getrocknet und als Baryumbromid $BaBr_2$ gewogen.

Tabelle IV.

Angew. $BaCl_2.2H_2O$ in g	$CaCO_3$ in g	$MgCO_3$ in g	HBr u. Äther 1 : 1 in ccm	Gef. $BaBr_2$ in g	Theorie für $BaBr_2$ in g	Fehler bezogen auf $BaBr_2$ in g
0.2253	—	—	30	0.2744	0.2741	+0.0003
0.2088	—	—	30	0.2538	0.2540	−0.0002
0.3273	—	—	30	0.3975	0.3982	−0.0007
0.3177	—	—	30	0.3864	0.3865	−0.0001
0.5041	0.5000	—	30	0.6134	0.6143	−0.0009
0.5083	0.5000	—	30	0.6185	0.6191	−0.0006
0.5046	0.5000	—	30	0.6139	0.6136	+0.0003
0.5022	0.5000	—	30	0.6110	0.6104	+0.0006
0.5018	0.5000	—	30	0.6106	0.6108	−0.0002
0.5007	—	0.3000	30	0.6087	0.6092	−0.0005
0.5048	—	0.3000	30	0.6144	0.6142	+0.0002

Aus diesen Resultaten geht klar hervor, dafs das Baryum in Form von Bromid von den Salzen des Calciums und Magnesiums getrennt und als wasserfreies Bromid bestimmt werden kann. Es scheint auch, dafs, wenn das Verhältnis von Bromwasserstoff zu Baryumchlorid dem bei den angeführten Versuchen verwendeten gleich ist und wenn der Niederschlag mit Ammoniumbromid erhitzt wird, die Resultate praktisch mit denen übereinstimmen, die erhalten würden, wenn der Niederschlag vollständig aus Baryumbromid bestände.

Andererseits geht aus der folgenden Versuchsreihe hervor, dafs bei hinreichendem Zusatz von Chlorwasserstoff zur wässerigen Lösung von Baryumbromid der Niederschlag praktisch aus Chlorid besteht.

Tabelle V.

Angew. $BaBr_2.2H_2O$ in g	HCl in g	Äther in ccm	Gef. $BaCl_2$ in g	Theorie für $BaCl_2$ in g	Fehler bezogen auf $BaCl_2$ in g
0.2044	25	5	0.1279	0.1277	+0.0002
0.2011	25	5	0.1258	0.1257	+0.0001
0.5021	25	5	0.3138	0.3138	0.0000
0.5037	50	10	0.3148	0.3147	+0.0001
0 5020	25	5	0.3135	0.3137	−0.0002
0.3868	25	5	0.2418	0.2417	+0.0001

Es scheint demnach, daſs die Fällung vollständig ist, sowohl in Gegenwart der einen als auch der anderen Säure, und daſs der Niederschlag hauptsächlich aus Bromid oder aus Chlorid besteht, je nach der Menge von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff in der Lösung.

Es war nicht ohne Interesse, die Beschaffenheit des Niederschlages zu untersuchen, wenn durch Zusatz einer dieser Säuren unvollständige Fällung stattgefunden hat und die andere Säure in beträchtlicher Menge vorhanden ist, jedoch nicht in dem Maſse, um selbst in dem angewandten Volumen Wasser die Fällung bewirken zu können.

Im folgenden sind die Versuche zusammengestellt bei denen 1 g Baryumchlorid $BaCl_2.2H_2O$ in Wasser gelöst, hierauf zur Lösung Chlorwasserstoff bis zur beginnenden Fällung gesetzt und sodann soviel Bromwasserstoff hinzugefügt war, daſs derselbe allein in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag hätte hervorrufen können. Der Niederschlag wurde getrocknet und gewogen und sein Bromgehalt nach der Methode von BAUBIGNY und RIVALS[1] bestimmt,

Tabelle VI.

Angew. $BaCl_2.2H_2O$ in g	Angew. H_2O in ccm	HBr in ccm	HCl in ccm	Niederschlag in g	Brom im Ndschlg. in g	$BaBr_2$ im Niederschlag in g
1	30	3	22	0.5037[2]	0.0129	0.0240
1	42	5	31	0.6241[3]	0.0141	0.0268
1	40	5	30	0.6338[3]	0.0202	0.0375

Aus diesen Resultaten scheint hervorzugehen, daſs die Fällung des Bromids durch die Wirkung von Chlorwasserstoff auf das Lösungsmittel, Wasser, veranlaſst wird. Die Bildung freier Bromionen und Baryumionen bis zum Betrage des Löslichkeitsproduktes von Baryumbromid in Wasser ist unter diesen Bedingungen unmöglich. Unter dieser Annahme scheint es sehr wahrscheinlich, daſs die Fällung von Baryumchlorid gleichfalls bedingt ist durch die Wirkung von Chlorwasserstoff auf das Lösungsmittel.

---

[1] *Compt. rend.* **125**, 527. 607.

[2] 3 Monate im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

[3] 6 Stunden bei 80° und 12 Stunden im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

Die analoge Fällung anderer wasserlöslicher Chloride, wie Natriumchlorid, durch grofse Überschüsse von Chlorwasserstoff wird gewöhnlich unter der Annahme erklärt, dafs die Unlöslichkeit der vermehrten Konzentration der Chlorionen zuzuschreiben ist und diese Vorgänge sind als typisch betrachtet worden für Fälle, bei denen durch Vermehrung der freien Ionen Fällungen beeinflufst werden. Es scheint jedoch wahrscheinlicher, dafs es die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Lösungsmittel ist, wodurch derartige Fällungen bewirkt werden, ebenso wie bei der Fällung von Baryumbromid nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Bromwasserstoff, dessen Menge allein durchaus unzureichend ist, die Fällung zu bewirken.

Ich möchte Herrn Prof. Gooch für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Ratschläge bei der Ausführung meinen besten Dank abstatten.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1904.

Beiträge zur Kenntnis der Silikate VI.

Von

Eduard Jordis und E. H. Kanter.

Reaktion zwischen Quarz und Erdalkalilaugen.

Den naturgemäfsen Abschlufs unserer gemeinsamen Arbeiten bildet eine Untersuchung über die Einwirkung von Erdalkalilaugen auf Quarz. Die bisherigen Erfahrungen mit fester Kieselsäure von geringem Wassergehalt bis zum geglühten Präparat hatten gezeigt, dafs die Resultate in erster Linie von der Konzentration der Laugen, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur während derselben abhängig sind, aufserdem aber noch von Umständen, welche wir vorerst nicht angeben können und von denen sich nur sagen läfst, dafs sie in der eigensten Natur der Kieselsäure selbst liegen. Beim wasserfreien und noch dazu kristallisierten Quarz war zu erwarten, dafs weitere Schwierigkeiten entstehen würden, weil ja der Quarz sich nicht nur in den amorphen Zustand umwandeln, sondern auch Wasser aufnehmen mufs. Alle Erdalkalisilikate enthalten ja, selbst bei Siedehitze dargestellt, davon in einer mit der Reihe Sr, Ba, Ca steigenden Menge. Beide Vorgänge am Quarz werden voraussichtlich wiederum von den Versuchsbedingungen abhängen, vielleicht auch katalytisch [1] beeinflufst werden, so dafs man kaum einfache Ergebnisse erwarten darf.

---

[1] Herr P. Rohland (vergl. Der Portlandzement vom physikal.-chemischen Standpunkte, Leipzig 1903, Quandt u. Händel) hat die Erscheinung, dafs ein Zusatz von Salzen zu dem Wasser, mit dem der Zement angemacht wird, seine Erhärtung bald beschleunigt, bald verzögert, als Katalyse bezeichnet. Meine Bedenken dagegen habe ich *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904) 938 begründet. (Jordis.)

Zu unseren Versuchen wurde eine Probe staubfein gemahlenen unkalzinierten Quarzes von Hohenbocka mit einer Reinheit von 99.93 % SiO_2 ohne weiteres benutzt. Die übrigen Reagentien waren dieselben, die zu den früheren Versuchen dienten. Die Darstellung erfolgte in der üblichen Weise, wobei wieder eine Kochzeit von vier Stunden eingehalten wurde. Auch der Analysengang war wieder derselbe (vergl. Abhdl. IV), so dafs die Ergebnisse streng vergleichbar sind. Die Analysen hat auch hier in vortrefflicher Weise Herr Dr. Schaar-Rosenberg ausgeführt.

Die Ergebnisse derselben finden sich in den folgenden Tabellen, die wieder wie früher eingerichtet sind.

I. Mit kalt gesättigtem Barytwasser:
bei den Versuchen: 92—95, 96—99, 100—103, 104—107,
angewandt: 5.5162, 4.4200, 4.4992, 3.9964 g
BaO auf je 1.5 g SiO_2.

(Siehe Tabelle, S. 316.)

II. Mit kalt gesättigtem Strontianwasser:
bei den Versuchen: 108—111, 112—115, 116—119,
angewandt: 2.7852, 2.8028, 2.7951 g SrO
auf 1.5 g SiO_2.

(Siehe Tabelle, S. 317.)

Präparat 108 und 109 war nach der Darstellung 2 Tage im Exsikkator, blieb dann 14 Tage über Weihnachten darin und gab dann die Analysen 110 und 111, hatte also 28 % Wasser verloren. 112—119 sind 2 weitere Darstellungen.

III. Mit Kalkwasser:
bei den Versuchen: 120—122, 123—126, 127—130,
angewandt: 1.4708, 1.4832, 1.4874 g CaO
auf 1.5 g SiO_2.

(Siehe Tabelle, S. 317.)

Die Auswertung der Analysen ergibt folgendes:

Reihe	mittl. Wert	mittl. Fehler	Mittelwert	mittl. Differenz gegen 100 %
Baryt	99.874 %	±0.075 %	99.874±0.019 %	0.126±0.019 %
Strontian	99.791	±0.151	99.791±0.046	0.209±0.046
Kalk	99.961	±0.032	99.961±0.003	0.039±0.003

Nr.	Silikat angew. g	Wasser g	Wasser %	Wasser Mol.	Glührückstand angew. g	Glührückstand gefund. $BaSO_4$	Glührückstand BaO %	Glührückstand SiO_2 gef. g	Glührückstand SiO_2 %	Sa %	Auf angew. Silikat BaO %	Auf angew. Silikat BaO Mol.	Auf angew. Silikat SiO_2 %	Auf angew. Silikat SiO_2 Mol.	Sa % ganze Analyse	Auf 1 Mol. SiO_2 Mole: BaO	Auf 1 Mol. SiO_2 Mole: H_2O
92	0.7890	0.1132	14.35	0.7962	0.6620	0.1858	18.44	0.5390	81.41	99.85	15.80	0.1030	69.74	1.154	99.89	0.0892	0.6895
93	0.8548	0.1236	14.45	0.8019	0.7058	0.1972	18.35	0.5764	81.66	100.01	15.70	0.1024	69.87	1.157	100.02	0.0885	0.6931
94	0.6440	0.0214	3.32	0.1844	0.6150	0.1705	18.21	0.5024	81.68	99.89	17.61	0.1168	78.98	1.308	99.91	0.0878	0.1410
95	0.6832	0.0222	3.25	0.1803	0.6576	0.1830	18.28	0.5372	81.70	99.98	17.69	0.1153	79.03	1.308	99.97	0.0881	0.1378
96	0.4226	0.0141	3.34	0.1851	0.4064	0.1198	19.37	0.3268	80.42	99.81	18.73	0.1221	77.75	1.287	99.82	0.0948	0.1488
97	0.3408	0.0114	3.35	0.1857	0.3044	0.0906	19.55	0.2444	80.28	99.84	18.90	0.1232	77.59	1.284	99.85	0.0959	0.1445
98[1]	0.3548	0.0140	3.95	0.2190	0.3396	0.1098	21.24	0.2668	78.56	99.80	20.40	0.1330	75.46	1.249	99.81	0.1065	0.1752
99[1]	0.3720	0.0142	3.82	0.2118	0.3440	0.1122	21.43	0.2698	78.43	99.86	20.61	0.1344	75.44	1.249	99.87	0.1076	0.1696
100	0.5632	0.0192	3.41	0.1891	0.5406	0.1578	19.18	0.4354	80.54	99.72	18.52	0.1208	77.78	1.288	99.79	0.0938	0.1469
101	0.5890	0.0196	3.33	0.1628	0.5696	0.1662	19.17	0.4594	80.65	99.82	18.53	0.1208	77.96	1.291	99.81	0.0936	0.1260
102[1]	0.6612	0.0258	3.90	0.2165	0.6242	0.1982	20.86	0.4928	78.93	99.79	20.04	0.1307	75.88	1.256	99.79	0.1040	0.1724
103[1]	0.6906	0.0276	3.99	0.2218	0.6336	0.2032	21.07	0.4994	78.83	99.90	20.23	0.1319	75.68	1.258	99.91	0.1052	0.1770
104	0.4630	0.0142	3.07	0.1702	0.4290	0.1202	18.41	0.3496	81.49	99.90	17.84	0.1163	78.98	1.308	99.88	0.0889	0.1301
105	0.4526	0.0138	3.05	0.1692	0.4352	0.1218	18.39	0.3552	81.60	99.99	17.82	0.1162	79.11	1.310	99.99	0.0887	0.1292
106[1]	0.5976	0.0178	2.98	0.1653	0.5584	0.1650	19.42	0.4494	80.48	99.90	18.84	0.1228	78.09	1.293	99.90	0.0950	0.1278
107[1]	0.5422	0.0148	2.73	0.1515	0.5250	0.1588	19.24	0.4228	80.52	99.76	18.72	0.1220	78.32	1.297	99.77	0.0941	0.1168

[1] mit Alkohol behandelt.

Nr. 92 u. 93 sind Analysen eines frisch dargestellten Präparates, das 24 Stunden im Exsikkator stand, 94 u. 95 desselben Präparates, das 14 Tage lang über Weihnachten im Exsikkator blieb und dabei 11 % Wasser verlor. Die Präparate 96—107 sind nach den Ferien frisch bereitet und untersucht.

	g	g	%	Mol.	Subst. g	SiO_2	%	gef. g	%	%	%	Mol.	%	Mol.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
108	0.9788	0.2950	30.14	1.672	0.6580	0.0574	4.95	0.6196	94.17	99.12	3.46	0.0384	65.80	1.089	99.40	0.0314	1.585
109	0.7012	0.3132	30.41	1.688	0.4278	0.0384	5.09	0.4042	94.50	99.59	3.56	0.0342	65.77	1.089	99.73	0.0314	1.550
110	0.4424	0.0092	2.08	0.1154	0.4310	0.0420	5.53	0.4068	94.39	99.92	5.41	0.0523	92.43	1.581	99.92	0.0341	0.0754
111	0.4290	0.0090	2.10	0.1163	0.4144	0.0398	5.45	0.3908	94.32	99.77	5.34	0.0503	92.34	1.529	99.77	0.0329	0.0741
112	0.4584	0.0130	2.83	0.1573	0.4404	0.0740	9.53	0.3974	90.22	99.75	9.26	0.0894	87.66	1.452	99.75	0.0616	0.1084
113	0.5712	0.0162	2.84	0.1573	0.5430	0.0908	9.48	0.4906	90.35	99.84	9.22	0.0890	87.78	1.458	99.88	0.0612	0.1082
114[1]	0.3300	0.0096	2.91	0.1614	0.3180	0.0518	9.24	0.2878	90.51	99.66	8.97	0.0866	87.88	1.455	99.76	0.0595	0.1109
115[1]	0.3102	0.0092	2.96	0.1645	0.2686	0.0446	9.42	0.2424	90.24	99.75	9.14	0.0883	87.58	1.450	99.68	0.0609	0.1109
116	0.4660	0.0106	2.28	0.1262	0.4374	0.0942	12.22	0.3836	87.70	99.92	11.94	0.1153	85.70	1.419	99.92	0.0813	0.0889
117	0.4596	0.0106	2.31	0.1279	0.4418	0.0944	12.13	0.3880	87.82	99.95	11.84	0.1144	85.78	1.420	99.93	0.0805	0.0901
118[1]	0.5000	0.0100	2.00	0.1110	0.4706	0.0958	11.55	0.4156	88.31	99.86	11.32	0.1092	86.54	1.433	99.86	0.0763	0.0775
119[1]	0.4986	0.0104	2.09	0.1157	0.4822	0.0998	11.74	0.4252	88.18	99.92	11.50	0.1110	86.34	1.480	99.93	0.0776	0.0810

Nr.	Silikat	Wasser			Glührückstand						Auf angew. Silikat				Sa %	Auf 1 Mol SiO_2 Mole:	
	angew.				angew.	CaO		SiO_2		Sa	CaO		SiO_2		ganze		
	g	g	%	Mol	g	gef. g	%	gef. g	%	%	%	Mol	%	Mol	Analyse	CaO	H_2O
120	0.5002	0.0350	6.99	0.3883	0.4444	0.0902	20.16	0.3539	79.64	99.80	18.75	0.3341	74.06	1.227	99.81	0.2725	0.3166
121	0.6892	0.0484	7.00	0.3888	0.6066	0.1212	19.98	0.4858	80.07	100.05	18.58	0.3311	74.46	1.233	100.04	0.2686	0.3154
122	0.4086	0.0278	6.80	0.3798	0.3796	0.0778	20.49	0.3014	79.41	99.90	19.10	0.3404	73.99	1.226	99.89	0.2779	0.3081
123	0.5124	0.0574	11.20	0.6216	0.4526	0.1610	35.57	0.2914	64.39	99.76	31.59	0.5630	57.18	0.9466	99.97	0.5947	0.6566
124	0.5446	0.0634	11.64	0.6460	0.4782	0.1710	35.76	0.3068	64.15	99.91	31.60	0.5632	56.69	0.9387	99.98	0.6001	0.6882
125[2]	0.3642	0.0410	11.26	0.6247	0.3214	0.1052	32.81	0.2160	67.38	100.19	29.12	0.5189	59.78	0.9900	100.16	0.5242	0.6311
126[2]	0.3000	0.0342	11.40	0.6325	0.2532	0.0838	33.10	0.1698	66.92	100.02	29.32	0.5226	59.43	0.9840	100.15	0.5311	0.6428
127	0.2898	0.0342	11.80	0.6548	0.2522	0.0922	36.56	0.1596	63.30	99.86	32.25	0.5748	55.84	0.9245	99.89	0.6218	0.7082
128	0.2440	0.0290	11.89	0.6600	0.2078	0.0768	36.87	0.1312	62.97	99.84	32.48	0.5851	55.49	0.9187	99.86	0.6302	0.7188
129[2]	0.2240	0.0250	11.16	0.6193	0.1964	0.0660	33.60	0.1304	66.39	99.99	29.65	0.5321	58.98	0.9768	99.99	0.5449	0.6814
130[2]	0.1896	0.0214	11.28	0.6262	0.1554	0.0516	33.21	0.1036	66.67	99.88	29.45	0.5250	59.14	0.9792	99.88	0.5362	0.6395

[1] mit Alkohol behandelt.
[2] mit Alkohol behandelt.

Die auf SiO_2 molekular bezogenen Mengen an Basis und Wasser ergaben sich im Mittel wie folgt:

Reihe	Mol Basis	Mol H_2O
Baryt 1—4	0.0951	1 : 0.6413 2—4 : 0.1496
Strontium 1	0.0324	1.5420
2	0.0608	0.1096
3	0.0789	0.0844
Kalk 1	0.2780	0.3134
2	0.5623	0.6547
3	0.5833	0.6743

Bei der Baryt- und bei der Strontianreihe zeigen die zuerst dargestellten Präparate einen auffallend hohen Wassergehalt im Vergleich mit den späteren, trotz gleicher Darstellung. Ob vielleicht die Glaskolben bei der ersten Benutzung reichlicher Alkali abgaben[1] als später, oder welche sonstigen Ursachen dafür verantwortlich sind, kann nicht gesagt werden. Die Zusammenstellung der, natürlich mit dem nötigen Vorbehalt, gezogenen Mittelwerte der einzelnen Darstellungen zeigt ja, dafs ganz erhebliche Unterschiede auch sonst vorliegen, die allerdings in der Barytreihe viel weniger hervortreten. Auf Grund unserer vorigen Mitteilung dürfen wir ohne weiteres behaupten, dafs auch hier zeitlich ablaufende Vorgänge eine grofse Rolle spielen, worüber besondere Untersuchungen aufzuklären haben.

Vergleicht man die einzelnen Analysen selbst miteinander, so zeigt sich, dafs einheitliche Körper in keinem Falle entstanden sind. Das war ja auch nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht anders zu erwarten. Erst bei sehr viel längerer Einwirkung kann ein Endzustand von gröfserer oder vollkommener Gleichartigkeit erreicht werden. Vierstündiges Kochen genügt dazu nicht. Auch mufs man bedenken, dafs, gemahlener Quarz, auch wenn er gesiebt ist, ja ebenfalls ein Gemenge von gröberen und feineren Körnern vorstellt. Eine nochmalige Absiebung oder Abschlemmung vorzunehmen waren wir mangels jeglicher Apparatur aufserstande. Da nun die feinsten

[1] Da das wäre wohl „Katalyse“, da das Alkali zwar den Quarz angreifen, also direkt chemisch damit reagieren und erst die vom Alkali schon umgewandelte SiO_2 weiterhin sich mit Baryt vereinigen würde, selbst aber schließlich wieder unverbunden vorläge. (J.)

Teilchen schneller umgewandelt sein müssen, als die gröberen, so mufs natürlich ein Gemenge entstehen, dafs nur im grofsen Ganzen über die Vorgänge unterrichtet. Die Unterschiede in den Strontian- und Kalkreihen sind also schon so bedeutend, dafs sie trotz dieser Einschränkungen zutage treten.

Auch bei diesen Versuchsreihen stachen die mit Kalkwasser aus den anderen deutlich hervor! Der molekulare Gehalt sowohl an Basis, als auch — wenn man von der schon besprochenen ersten Darstellung absieht — an Wasser ist bei ihnen 3—20 mal höher, als in den anderen Reihen. Da nun gerade bei der Kalkreihe das Gesamtergebnis der Analysen am wenigsten von 100 $^0/_0$ abweicht und die Analysen den geringsten wahrscheinlichen Fehler zeigen, so ist klar, dafs diese Besonderheit dem Kalk selbst und nicht etwaigen Nebenwirkungen zuzuschreiben ist. Damit wird aber wiederum bewiesen, dafs man in der Silikatchemie mit Analogieschlüssen aufsergewöhnlich vorsichtet sein, d. h. sie unter allen Umständen am Versuch prüfen mufs, sobald sie die Grenzen der gröbsten Vergleiche verlassen und einigermafsen in Einzelheiten eingehen.

Über die Vorgänge bei der Reaktion des Quarzes werden weitere Versuche Aufklärung bringen, bei denen der Zeit besondere Aufmerksamkeit zu schenken ist. Es mag schliefslich noch erwähnt werden, dafs wir Quellungserscheinungen an Kieselsäuren oder Quarz bei keinem unserer bisherigen so zahlreichen Versuche bemerkt haben.

Erlangen, Chem. Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1904.

Versuche über die Löslichkeit von Metallhydroxyden in Glyzerin.

Von

ARTHUR MÜLLER.

An anderer Stelle wurde gezeigt[1], dafs Glyzerin durch seine hohe Zähigkeit befähigt erscheint, die ausfallenden Teilchen von Metallsulfiden lange Zeit in kolloidal verteiltem Zustande zu erhalten. Inzwischen hat HAUSMANN[2] Versuche über „Niederschlagsbildung in Gallerten" veröffentlicht, in deren Verlauf auch die Herstellung von Metallsulfiden in kolloidalem Zustande durch Diffusion der Lösungen von Schwermetallsalzen in eine mit Schwefelnatrium versetzte 5%ige Gallerte beschrieben ist. Auch bei diesen Versuchen hindert das zähe Medium die Agglomeration der unlöslichen Sulfidteilchen, ja ermöglicht sogar in vielen Fällen die Beobachtung eigentümlicher Strukturen, in denen das ausfallende Produkt zur Abscheidung gelangt.

Es wurde nun seinerzeit darauf hingewiesen, dafs auch bei Metallhydroxyden, die in glyzerinhaltigen Lösungen entstehen, interessante Erscheinungen auftreten; einige diesbezügliche Versuche sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Vorausgeschickt mufs werden, dafs in allen diesen Fällen das Glyzerin nicht nur wie bei den früher erwähnten, als zähes Medium, also mechanisch, wirkt, sondern sich auch seiner chemischen Natur nach an den Vorgängen beteiligt, wodurch diese wesentlich komplizierter werden.

Die Tatsache, dafs mehrwertige Alkohole Metallhydroxyde lösen, ist längst bekannt. Im Jahre 1877 fand PULS[3], dafs beim Ver-

---

[1] *Chem. Ztg.* 28 (1904), 357.

[2] *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 110; „Über Niederschlagsbildung in Gallerten"; Dissertation, Berlin 1904.

[3] J. PULS, „Über Metallglyzeride". *Journ. prakt. Chem.* [2] 15 (1877), 83.

mischen der Lösungen von Eisenchlorid und Ätzkali mit Glyzerin das Ferrihydroxyd in Lösung bleibt. Er bezeichnete diese Lösung als Kalium-Eisen-Glyzerid und stellte analog ein „Kalium-Uran-Glyzerid“ und ein „Kalium-Kupfer-Glyzerid“ dar. GRIMAUX[1] beschrieb später, ohne diese Arbeit zu berücksichtigen, eine kolloidale Lösung von Ferrihydroxyd, die er durch Hinzufügung eines Gemenges von Glyzerin und Kalilauge zu einer Ferrichloridlösung erhalten hatte und bezeichnete den so erhaltenen Körper als „Glyzerinat, gemischt mit Eisenoxydkali“.

Orientierende Versuche über das Verhalten der Hydroxyde, die in glyzerinhaltigen Medien entstehen, zeigten, daſs je nach der Wahl des Hydroxyds und der Konzentration völlig verschiedene Erscheinungen auftreten. Einige Angaben hierüber sind vielleicht von Interesse, eine systematische Sichtung der Vorgänge ist vorläufig nicht beabsichtigt.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet. Eine Menge des betreffenden Salzes, die aus Kolumne 3 der folgenden Tabelle I ersichtlich ist, wurde in 5 ccm Wasser gelöst, hierzu wurden 20 ccm Glyzerin (Glycerinum purum des Handels) gefügt, bis zum Verschwinden der Schlieren geschüttelt und endlich 5 ccm Ammoniak zugesetzt und wieder geschüttelt. Das Gemenge enthält demnach etwa 60 Vol. $^0/_0$ Glyzerin; die „Konzentration“ in Kolumne 4 gibt annähernd an, wieviel Gramme Metalloxyd in 100 ccm der Mischung enthalten sind.

Die hierbei auftretenden Erscheinungen gehen aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

(S. Tabelle I, S. 322.)

Zu diesen Angaben ist nun folgendes zu bemerken. Die angegebenen Konzentrationen sind für die gewählte Zusammensetzung des Gemenges annähernde Grenzkonzentrationen. Erhöht man nämlich unter sonst gleichen Bedingungen die Menge des gelösten Salzes, so bleibt nach Zusatz von Ammoniak ein Teil des Hydroxyds ungelöst;[2] vermindert man diese Menge, so fällt auch bei noch so starker Verdünnung mit Wasser und meist auch beim Erwärmen kein Hydroxyd aus, die Lösung bleibt dauernd klar.

[1] *Compt. rend.* 98 (1884), 1434, 1485.

[2] Eine Ausnahme bildet das Cerohydroxyd das noch in beträchtlich höherem Maſse löslich zu sein scheint.

Tabelle I.

1. Hydroxyd	2. Verwendetes Salz	3. Gelöste Menge g	4. Konzentration g in 100 ccm	5. Nach Zusatz von Glyzerin und NH_3 zur Salzlösung entsteht:	6. Verhalten der so erhaltenen Lösung beim Erhitzen	6. Verhalten der so erhaltenen Lösung beim Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser
Berylliumhydroxyd	$Be(NO_3)_2.3H_2O$	0.22	0.1	Sogleich Trübung	—	—
Aluminiumhydroxyd	$Al_2(NO_3)_6.15H_2O$	0.5	0.25	Farblose, klare Lösung	Ausfällung des Hydroxyds	Allmähliche Trübung und Ausfällung
Chromhydroxyd	$K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$	0.7	0.35	Rotviolette Lösung	Grünfärbung, bleibt klar	Schwache Trübung
Ferrohydroxyd	$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	1.4	1.0	Dunkelgrüne Lösung	Ausfällung des Hydroxyds	Die verdünnte Lösung bleibt zunächst klar, trübt sich allmählich und läßt mit der Zeit d. Hydroxyd ausfallen
Ferrihydroxyd	$FeCl_3$	0.5	0.8	Rotgelbe Lösung	Ausfällung des Hydroxyds	Die verdünnte Lösung bleibt zunächst klar, trübt sich allmählich und läßt mit der Zeit d. Hydroxyd ausfallen
Cerohydroxyd	$Ce_2(NO_3)_6.3NH_4NO_3.12H_2O$	8.0	7.9	Hellgelbe Lösung	unverändert	Die verdünnte Lösung bleibt zunächst klar, trübt sich allmählich und läßt mit der Zeit d. Hydroxyd ausfallen
Cerihydroxyd	$2Ce(NO_3)_4.4NH_4.NO_3.3H_2O$	0.08	0.08	Sogleich Trübung[1]	—	—
Neodymhydroxyd	$2Nd_2(NO_3)_6.3Mg(NO_3)_2.24H_2O$	2.9	4.5	Rosenrote Lösung	unverändert	Wie bei Cerohydroxyd

[1] Die Cerisalzlösung färbt sich beim Vermischen mit Glyzerin intensiv rotgelb; beim Zusatz von NH_3 tritt Entfärbung und Trübung auf.

In Berücksichtigung dieses Umstandes fällt sofort auf, daſs bestimmte Metallhydroxyde (Be, Cerihydroxyd) überhaupt nicht, andere (Al, Cr) nur in relativ geringer Menge, einige jedoch, (Fe, Cerohydrat, Nd) in hohem Maſse löslich sind. Besonders bemerkenswert ist der Unterschied in dem Verhalten des Cerohydroxyds, das in groſsen Mengen gelöst bleibt, und jenem des Cerihydroxyds, das auch in ganz geringen Anteilen aus dem glyzerinreichen Gemenge alsbald ausfällt.

Die unverdünnten, klaren Lösungen halten sich bei Luftabschluſs wochenlang völlig blank und unverändert. Elektrolytwirkung scheint also ohne Einfluſs zu sein. Eine erwähnenswerte Tatsache ist das Nachdunkeln derartiger Lösungen. Bei Ferrohydroxyd entsteht nach dem Zusatz von Ammoniak zunächst eine hellgelbgrüne Färbung, die in einigen Minuten in ein tiefes Dunkelgrün übergeht.

Es mag ausdrücklich erwähnt werden, daſs die Zahlenangaben nur annähernde sind, die bei jeder Veränderung der Konzentrationsverhältnisse stark variieren. Nachdem die systematische, zahlenmäſsige Verfolgung dieser Erscheinungen mir nicht jenes Interesse zu bieten scheint, das eine Weiterung dieser Angaben durch Heranziehung umfangreicher analytischer Daten rechtfertigen könnte, beschränkte ich mich darauf, diese Versuche im Stadium einer orientierenden Übersicht mitzuteilen.

Eine solche genügt ja, wie ersichtlich, um folgendes erkennen zu lassen. Glyzerin löst eine Reihe von Metallhydroxyden in verschiedenen Mengen; andere Metallhydroxyde fallen auch in glyzerinreichen Medien aus. Ist die Lösung ziemlich gesättigt, das heiſst, ist für die Wahl der entsprechenden Konzentration das Maximum der Aufnahmefähigkeit des Glyzerins für Metallhydroxyd erreicht, so wird eine derartige „Glyzerinatlösung“, wie ich sie nennen möchte, bei der Verdünnung mit Wasser hydrolytisch gespalten, das Hydroxyd fällt unlöslich aus. Diese Hydrolyse vollzieht sich um so rascher, je stärker die Verdünnung ist.

Speziell der zuletzt charakterisierte Vorgang ist nun deswegen bemerkenswert, weil er in höchst auffälliger Weise den allmählichen graduellen Übergang von wahrer Lösung zu getrübten Medien und endlich zur Bildung des Hydrogels zeigt.

Bekanntlich beobachtet man auch bei sehr stark verdünnten Ferrichloridlösungen hydrolytische Dissoziation[1], in deren Verlauf

[1] Vergl. KRECKE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 3, 286.

sich die Abscheidung des Hydroxyds durch Auftreten einer Opaleszenz und Trübung kundgibt. Diese Erscheinung vollzieht sich jedoch weitaus nicht so rasch und auffällig, wie die Hydrolyse verdünnter Glyzerinmetallhydroxydlösungen.

Als besonders verwendbar erweist sich zur Durchführung dieses Versuches das Cerohydroxyd, weil es von Glyzerin in relativ beträchtlicher Menge aufgenommen wird.

Löst man 20 g Ceroammonnitrat in 10 ccm Wasser, fügt 50 ccm Glycerin und nach gutem Schütteln 10 ccm Ammoniak zu, so entsteht beim Mischen eine schwachgelbliche, völlig klare Lösung. Dieselbe erhält sich, in einem verschlossenem Gefäfse aufbewahrt, wochenlang unverändert und ganz klar. Verdünnt man diese Lösung jedoch mit dem 3—5fachen Volumen Wasser und schüttelt um, so bleibt das Gemenge zunächst völlig klar; nach wenigen Minuten beginnt die Flüssigkeit schwach zu opalisieren, was man deutlich erkennt, wenn man das Röhrchen, welches das Gemenge enthält, gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet. Allmählich verstärkt sich die Trübung, wobei sich jedoch noch keinerlei Inhomogenität zeigt. Erst — bei genügender Verdünnung — nach 3—4 Stunden fällt das Hydrat als flockiger Niederschlag aus und sinkt langsam zu Boden, während die darüberstehende Flüssigkeit sich völlig klärt.

Tabelle II.

Beobachtung nach	Verdünnung					
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
5 Minuten	K	K	K	K	O	O
10 „	K	K	O	O	T	T
15 „	K	K	O	T	TT	TT
30 „	K	O	T	TT	TT	TT
1 Stunde	K	O	TT	TT	Gemenge in eine zähe Masse verwandelt	
4 Stunden	K	T	TT	—		

Um beobachten zu können, dafs bei wachsender Verdünnung die Hydrolyse rascher eintritt, bringt man am besten je 5 ccm der wie oben beschrieben hergestellten Cerohydroxyd-Glyzerinlösung in Eprouvetten und verdünnt mit 5, 10, . . . 30 ccm Wasser. Vergleicht man nach gleichen Zeitabschnitten die vor sich gegangenen Veränderungen, so ergibt sich vorstehendes Bild der fortschreitenden Hydrolyse, wie es aus der Tabelle II ersichtlich ist. Hierbei bedeutet

K, dafs das Gemenge völlig klar geblieben ist, O bezeichnet Opaleszenz, T schwache und TT starke Trübung. Das Ausfallen des flockigen Hydrogels kann man am besten bei noch stärkerer (20facher) Verdünnung beobachten.

Eine Fortsetzung dieser Versuche, speziell in bezug auf genauere Kenntnis der hydrolytischen Spaltung in derartigen Lösungen, ist in Aussicht genommen.

Freiberg, Dezember 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1904.

Beitrag zur Chemie der Fluoride der Schwermetalle.

Von

EGON BÖHM.

I. Kristallisierte saure Fluoride der Schwermetalle.

Die Verbindungen des Fluor mit den Schwermetallen sind bisher verhältnismäſsig wenig untersucht worden, und zwar wahrscheinlich wegen der Schwierigkeiten, welche mit dem Arbeiten mit Fluor, beziehungsweise mit Fluorwasserstoff verbunden sind, da zu allen Operationen mit Flussäure bekanntlich nur Platingefäſse und Platinapparate benutzt werden dürfen.

Die ersten Angaben über Schwermetallfluoride rühren von BERZELIUS[1] her; einige ähnliche Verbindungen, bloſs durch anderen Wassergehalt charakterisiert, hat auch CLARKE[2] dargestellt, während POULENCE[3] als erster die wasserfreien Fluoride beschreibt. Genauere Untersuchungen über gut kristallisierte und auch kristallographisch meſsbare Fluoride der Schwermetalle sind bisher noch nicht veröffentlicht worden; ebensowenig scheinen Fluoride der Schwermetalle, die Kristallfluorwasserstoff enthalten, beschrieben worden zu sein, mit Ausnahme des von GUNTZ[4] beschriebenen saueren Silberfluorids $AgFl.3HFl$.

Aus den von mir ausgeführten Versuchen ergibt sich, daſs die Flussäure genau so wie mit den Alkalien und mit dem Ammoniak auch mit den Schwermetallfluoriden saure Salze liefert.

---

[1] Lehrbuch der Chemie von BERZELIUS.

[2] FITTICA, *Jahresberichte* 1877, 268.

[3] *Ann. Chim. Phys.* 2 (1894), 5—78.

[4] *Bl.* 3. Ser., 13, 114.

Quecksilberfluorür.

10 g frisch gefälltes Merkurooxyd werden nach sorgfältigem Auswaschen mit heifser konzentrierter Flussäure behandelt, bis nahezu die ganze Menge in Lösung geht. Nach dem Filtrieren wird die Lösung über Schwefelsäure ins Vakuum gestellt. Im Laufe einiger Wochen haben sich farblose Kristalle ausgeschieden. Nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. B. GOSSNER, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut[1] gehören dieselben dem monoklinen System an.

Achsenverhältnis: $a:b:c = 0.5673:1:1.060$; $\beta = 105^{\circ}10'$
Beobachtete Formen: $a = \{100\}$; $m = \{110\}$; $c = \{001\}$; $\omega = \{11\bar{1}\}$; $y = \{43\bar{3}\}$; $\xi = \{12\bar{2}\}$.

Die Kristalle sind gewöhnlich tafelig nach a; seltener sind die Kristalle unsymmetrisch ausgebildet durch Vorherrschen einer Prismenfläche; c ist immer untergeordnet. Die Formen ω, y und ξ treten nur sehr schmal auf und sind meist stark gerundet. Auch die Formen a und m sind fast immer gerundet, doch liefsen sich hier einige gute Messungen erhalten, währen die übrigen Winkelwerte nur angenähert sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	$*74^{\circ}\ 50'$
$a:m = (100):(110) =$	$28^{\circ}\ 42'$	$28^{\circ}\ 28'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*76^{\circ}\ 44'$
$a:y = (100):(43\bar{3}) =$	—	$*30^{\circ}\ 20'$
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	$41^{\circ}\ 12'$	$41^{\circ}\ 50'$
$a:\xi = (100):(12\bar{2}) =$	$64^{\circ}\ 27'$	$64^{\circ}\ 46'$
$m:\omega = (110):(11\bar{1}) =$	$27^{\circ}\ 8'$	$26^{\circ}\ 20'$
$m:\omega = (110):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$54^{\circ}\ 30'$	$53^{\circ}\ 50'$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$57^{\circ}\ 6'$	—

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $c = \{001\}$. Ebene der optischen Achsen ist $b = \{010\}$. Doppelbrechung stark; durch (001) ist eine Achse sichtbar, nur wenig gegen die Normale zur Fläche geneigt; die zweite Achse ist durch a sichtbar, im spitzen Winkel β liegend.

[1] Sämtliche kristallographischen Bestimmungen in dieser Arbeit wurden von Herrn Dr. GOSSNER ausgeführt, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danke.

Dieselben Kristalle werden erhalten, wenn das Oxyd bei Zimmertemperatur mit soviel konzentrierter Flussäure übergossen wird, daſs noch eine geringe Menge ungelöst bleibt. Auch hier tritt nach mehrwöchentlichem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständige Lösung ein, und es scheiden sich die oft 1 bis 2 cm groſsen farblosen Kristalle ab. Falls dieselben durch anhaftendes Oxyd verunreinigt sind, können sie aus verdünnter Flussäure umkristallisiert werden. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glührohr geben die Kristalle Wasser und Flussäure ab und werden ohne zu schmelzen in Quecksilberoxyd umgesetzt. Die Kristalle ätzen Glas, werden beim Liegen an der Luft sofort feucht und allmählich weiſs und undurchsichtig. In einer trockenen Fluorwasserstoff Atmosphäre sind sie sehr gut haltbar, weniger gut über Schwefelsäure oder im Vakuum. In Wasser und verdünnten Säuren sind sie leicht löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Lauge schwarzes Merkurooxyd.

Die Analyse wurde nach kurzem Trocknen der Kristalle auf Filtrierpapier über Schwefelsäure ausgeführt.

Analysenresultate.

0.2595 g	Substanz	0.2045 g	HgS
0.3428 g	„	0.0697 g	H_2O
0.4197 g	„	0.0903 g	H_2O
0.4324 g	„	0.0828 g	Fl
0.2249 g	„	0.0437 g	Fl

$Hg_2Fl_2.4H_2O.4HFl.$

Berechnet:	Hg 67.83;	H 2.03;	Fl 19.30
Gefunden:	Hg 67.92;	H 2.26;	Fl 19.14
		H 2.39;	Fl 19.44

Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgte durch Fällung mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Das Fluor wurde durch Verglühen der Substanz mit einer gewogenen Menge reinsten Doppelspatpulvers bestimmt. Die aus diesem entstehende Menge Calciumoxyd konnte leicht berechnet werden. Aus der Gewichtszunahme ergab sich die Menge des Fluors.

Die Wasserbestimmung wurde nach Art der organischen Verbrennungen im Schiffchen mit Bleichromat ausgeführt, und eine ungefähr 10 cm lange Schicht nicht zu stark erwärmtes blättriges Bleioxyd vorgelegt zur Bindung des als Fluorwasserstoff entweichenden Fluors.

Kupferfluorid.

Zur Darstellung von kristallisiertem Kupferfluorid wird die konzentrierte klare Lösung von Kupferoxyd oder Kupferkarbonat in Flussäure über Schwefelsäure ins Vakuum gestellt. Nach einiger Zeit scheiden sich grofse hellblaue Kristalle aus, die aus der Mutterlauge entfernt und auf Papier getrocknet werden. Sie gehören dem monoklinen System an.

Achsenverhältnis: $a:b:c = 0.7513:1:0.557$; $\beta = 105^0\ 10'$;
Beobachtete Formen: $b = \{010\}$; $0 = \{111\}$; $\omega = \{11\bar{1}\}$; $a = \{100\}$; $c = \{001\}$; $m = \{110\}$; $r = \{101\}$; $\varrho = \{10\bar{1}\}$.

Gewöhnlich sind nur die Formen *b*, *o* und *ω* in gleichmäfsiger Ausbildung; manchmal daneben untergeordnet *a*; selten *c*; *m* und besonders *r* und *ϱ* sind nur sehr selten als äufserst schmale Kantenabstumpfungen zu beachten.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$b:o = (010):(111) =$	$68^0\ 53'$	$69^0\ 5'$	
$b:\omega = (010):(11\bar{1}) =$	—	$*63^0\ 30'$	
$a:m = (100):(110) =$	$35^0\ 57'$	$36^0\ 26'$	(nur Schimmermessung)
$a:o = (100):(111) =$	—	$*47^0\ 46'$.	
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	—	$*66^0\ 31'$	
$a:r = (100):(101) =$	$43^0\ 54'$	—	
$a:\varrho = (100):(10\bar{1}) =$	$63^0\ 34'$	—	
$a:c = (100):(001) =$	$74^0\ 50'$	$74^0\ 30'$	nur eine schlechte Messung
$o:\omega = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$84^0\ 50'$	$84^0\ 40'$	

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach (010). Ebene der optischen Achsen ist (010); Auslöschung auf (010) fast parallel der Kante $(010):(\bar{1}11)$. Doppelbrechung mittelstark, negativ; $2E$ (geschätzt) = 53^0 ca. Pleochroitisch: parallel der Kante $(010):(\bar{1}11)$ intensiv blaugrün; senkrecht dazu fast farblos.

Beim allmählichen Erhitzen der Kristalle im Glührohr tritt Wasserabgabe und Entwickelung von Fluorwasserstoff ein, und nach dem Glühen hinterbleibt ein Rückstand von Kupferoxyd in harten glänzenden Kristallen, die noch die Form des Fluorids zeigen. Die Kristalle werden beim Liegen an der Luft feucht und sind nur bei Luftabschlufs gut haltbar. Sie sind in Wasser und verdünnten

Säuren leicht löslich und die wässerige Lösung gibt mit Lauge versetzt blaues Hydroxyd, das auch bei längerem Kochen nicht schwarz wird. In wässerigem Ammoniak ist das saure Kupferfluorid löslich unter Abscheidung eines hellblauen, rasch zu Boden sinkenden Niederschlages, der kein Ammoniak enthält und im wässerigen Ammoniak und in Wasser unlöslich ist.

Die Analyse wurde nach dem Abtrocknen der Kristalle auf Papier ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

0.5020 g	Substanz	0.1100 g Cu
0.4667 g	„	0.1003 g Cu
0.2500 g	„	verbrauchen 0.2379 g NaOH
0.7822 g	„	„ 0.7436 g NaOH
0.2178 g	„	„ 0.2080 g NaOH
0.3146 g	„	0.1501 g H_2O
0.2489 g	„	0.1232 g H_2O

$CuFl_2.5H_2O.5HFl.$

Berechnet:	Cu 21.81;	Fl 45.61;	H 5.14
Gefunden:	Cu 21.92;	Fl 45.20;	H 5.30
„		Fl 45.16;	H 5.50
„		Fl 45.31.	

Das Kupfer wurde nach Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure elektrolytisch bestimmt, das Fluor durch Versetzen der Lösung des Fluorids mit einem Überschufs von titrierter Lauge und Zurücktitrieren der nicht verwendeten Lauge mit Salzsäure. Auf je ein Molekül verbrauchter Lauge kommt ein Atom Fluor, das zum Teil als freie Flufssäure, zum Teil an Kupfer gebunden vorhanden war. Die Wasserbestimmung wurde auf dieselbe Weise wie beim Quecksilberfluorür ausgeführt.

Kobaltfluorür und Nickelfluorür.

Auf analoge Weise wie beim Kupfer können aus den frisch gefällten Oxyden des Kobalt und Nickel ähnlich zusammengesetzte Fluoride hergestellt werden, die rote resp. grüne schöne Prismen bilden und dieselben qualitativen Eigenschaften zeigen wie das Kupferfluorid. Kobaltfluorür und Nickelfluorür sind isomorph.

Das Nickelfluorür hat das spezifische Gewicht 2.132 (Gossner)[1]. Kristallsystem trigonal. $\alpha = 112^0 1'$.

[1] Das spez. Gewicht wurde immer nach der Schwebemethode bestimmt mit Methylenjodid + Toluol als Schwebeflüssigkeit.

Beobachtete Formen: $n = \{10\bar{1}\}$; $r = \{100\}$.

Kleine prismatische Kriställchen mit kleinen Rhomboederendflächen. Kombination und Winkel sehr ähnlich dem regulären Rhombendodekaeder.

Beobachtet: $n:r = (1\bar{1}0):(100) =$ *63° 39′.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Doppelbrechung ist schwach; einachsig positiv.

0.7430 g	Substanz	0.1436 g	Ni
0.5319 g	„	0.1016 g	Ni
0.2213 g	„	0.0969 g	Fl
0.2047 g	„	0.0898 g	Fl
0.2626 g	„	0.1347 g	H_2O
0.1940 g	„	0.1016 g	H_2O.

$NiFl_2.6H_2O.5HFl$.

Berechnet:	Ni 19.27;	Fl 43.65;	H 5.58;
Gefunden:	Ni 19.43;	Fl 43.80;	H 5.70;
„	Ni 19.10;	Fl 43.91;	H 5.82.

Kobaltfluorür hat das spezifische Gewicht 2.086 (GOSSNER). Kristallsystem trigonal. $\alpha = 112° 6'$.

Beobachtete Formen: $n = \{10\bar{1}\}$; $r = \{100\}$.

Die Kristalle bilden dünne Prismen mit kleinen Rhomboederendflächen. Kombination und Winkel sind sehr ähnlich dem regulären Rhombendodekaeder.

Beobachtet: $n:r = (1\bar{1}0):(100) =$ *63° 33′.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; Doppelbrechung schwach; einachsig positiv.

0.1325 g	Substanz	0.0257 g	Co
0.3034 g	„	0.1567 g	H_2O.

$CoFl_2.6H_2O.5HFl$.

Berechnet:	Co 19.34;	H 5.57;
Gefunden:	Co 19.39;	H 5.74.

Die Metallbestimmung wurde auf dieselbe Weise ausgeführt wie bei der Kupferverbindung; die Fluorbestimmung so wie bei der

Quecksilberverbindung beschrieben wurde. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes erfolgte durch Verbrennung.

II. Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Fluoride der Schwermetalle.

Nach dem abnormen Verhalten der Flussäure gegen die Oxyde von Kupfer, Nickel, zweiwertigem Kobalt und Quecksilber erschien es aussichtsreich, zu untersuchen, ob bei der Bildung der Ammoniakverbindungen dieser Metalle die gleichzeitige Anwesenheit von Fluor einen Einfluſs ausübt.

A. Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberfluorür.

200 g konzentrierter Flussäure wurden mit überschüssigem geschlemmten gelben Quecksilberoxyd versetzt und die filtrierte Lösung mit konzentriertem Ammoniak übersättigt, bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen gelassen; hierbei trat keinerlei Veränderung ein. Erst nach Zusatz von viel absolutem Alkohol fiel ein hellgelbes amorphes Pulver aus, das abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Dunklen getrocknet wurde. Im Tageslicht färbt es sich durch ausgeschiedenes Quecksilber an der Oberfläche grau. Die Substanz ist in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich, in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Beim Erhitzen im Glührohr sublimiert sie unter teilweiser Zersetzung. Die Substanz wurde in vakuumtrockenem Zustand analysiert.

0.3122 g	Substanz	0.2657 g Hg
0.2488 g	„	0.2117 g Hg
0.1196 g	„	0.0136 g H_2O
0.1788 g	„	0.0147 g H_2O
0.2290 g	„	12.6 ccm N (15° 719 mm)
0.3545 g	„	19.2 ccm N (14° 718 mm)
0.2482 g	„	0.0175 g H_2O.

$H_2N.HgFl.$[1]

[1] Finkener hat eine Verbindung von der Formel $NHg_2Fl.HFl.H_2O$ beschrieben. *Pogg. Ann.* **110**, 147.

Berechnet: Hg 85.09; N 5.96; H 0.86;
Gefunden: Hg 85.11; N 6.08; H 1.27;
Hg 85.08; N 6.10; H 0.92;
H 0.79.

B. Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Kupferfluorid.

10 g Kupferoxyd wurden in 100 ccm konzentrierter Flussäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen und ohne von dem, am Boden der Schale ausgeschiedenen Kupferoxyfluorid abzufiltrieren, wurde das Ganze mit konzentriertem Ammoniak versetzt, bis klare Lösung eintrat. Bei wiederholtem Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit einem Gemisch von Alkohol und Äther setzte sich ein dunkelblaues schweres Öl ab, das zum Verdunsten über Kaliumhydroxyd ins Vakuum gesetzt wurde. Nach ungefähr vier Wochen hatten sich schöne schwarzblaue bis 1 cm lange Kristalle ausgeschieden, die aus konzentriertem Ammoniak umkristallisiert und auf Ton in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet wurden. Sie zersetzen sich an der Luft ziemlich rasch, sofort wenn sie mit Alkohol gewaschen wurden und sind nur bei Luftabschlufs längere Zeit haltbar. Die Kristalle sind in Wasser leicht löslich, bei Zusatz von viel Wasser tritt eine schwache Trübung ein,[1] beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich unter Ammoniakentwickelung. Auch in verdünnten Säuren sind sie leicht löslich. Gegen Lauge und Ammoniak zeigt die wässerige Lösung ein normales Verhalten. Bei vorsichtigem Erhitzen im Glührohr entweicht zuerst Wasser, dann sublimiert Ammoniumfluorid und es hinterbleibt ein Glührückstand von metallischem Kupfer.

Die Kristalle gehören dem rhombischen System an.

Achsenverhältnis: $a:b:c = 0.5883:1:0.8820$.
Beobachtete Formen: $m = \{110\}$; $b = \{010\}$; $c = \{001\}$; $q = \{011\}$; $k = \{021\}$; $o = \{111\}$; $x = \{112\}$.

Die Kristalle sind immer prismatisch nach der a-Achse verlängert und dabei oft tafelig nach b; die gewöhnlichen Formen sind: b, m, q, k, und c. Oft sind Zwilllinge nach einer m-Fläche zu beobachten und diese zeigen dann aufser den genannten Formen immer noch o oder x oder beide nebeneinander. Zu erwähnen ist, dafs

[1] Ebenso verhalten sich die übrigen, bereits bekannten Kuproammoniumverbindungen gegen Wasser.

die Kristalle nach Winkel, Kombination und Ausbildung vollständig pseudohexagonal erscheinen. Die Reflexe sind meist schlecht, daher die Messungen nicht sehr genau.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:m$ = (010):(110) =	—	*59° 32′
$c:q$ = (001):(011) =	41° 25′	41° 19′
$c:x$ = (001):(112) =	41° 1′	41° 30′
$c:k$ = (001):(021) =	—	*60° 27′
$c:o$ = (001):(111) =	60° 6′	59° 30′
$m:k$ = (110):(021) =	63° 50′	63° 45′

Die quantitative Analyse der durch drei Stunden in einer Ammoniakatmosphäre auf Ton getrockneten Kristalle ergab folgende Zahlen:

0.1238 g	Substanz	0.0300 g Cu
0.2898 g	„	0.0705 g Cu
0.1982 g	„	verbrauchen 30.5 ccm n./10 HCl
0.4372 g	„	„ 65.0 ccm n./10 HCl
0.3684 g	„	0.2855 g H_2O
0.1827 g	„	0.1406 g H_2O
0.3340 g	„	0.0491 g Fl.

$$CuFl_2.(NH_3)_4.5H_2O.$$

Berechnet:	Cu 24.49;	NH_3 26.19;	H 8.47;	Fl 14.63;
Gefunden:	Cu 24.20;	NH_3 26.26;	H 8.61;	Fl 14.70;
	Cu 24.31;	NH_3 25.37;	H 8.55.	

C. Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Nickelfluorid.

100 g Nickelkarbonat wurden mit konzentrierter Flussäure versetzt bis keine Entwickelung von Kohlendioxyd mehr stattfand; das Festwerden der Masse wurde durch allmähliche Wasserzugabe verhindert. Nach dem Lösen des entstandenen Breies in 50 ccm konzentriertem Ammoniak und Filtrieren der Lösung wurde dieselbe über Kaliumhydroxyd im Vakuum verdunstet. Nach einigen Wochen hatte sich ein dickes Öl gebildet und am Boden der Schale war ein nicht einheitliches krümeliges Gemenge abgesetzt. Ein Teil der hiervon abgesaugten Lösung wurde mit 100 ccm Wasser ver-

dünnt auf dem Wasserbade erwärmt. Nach drei Stunden schied sich ein sehr hellgrüner kristallinischer, schwach doppelbrechender Körper ab. Er ist in kaltem Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Kochen; leicht löslich ist er in verdünnten Säuren und die Lösung verhält sich gegen Lauge und Ammoniak normal. Beim Erhitzen im Glührohr entweicht zuerst Wasser, dann Fluorammon und es hinterbleibt ein Glührückstand von Nickeloxyd. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ergab die Analyse folgende Zahlen.

0.2964 g	Substanz	0.1184 g Ni
0.2548 g	„	0.1023 g Ni
0.1771 g	„	17.0 ccm N (7° 744 mm)
0.2093 g	„	0.0889 g H_2O
0.2620 g	„	0.1173 g H_2O
0.4027 g	„	verbrauchen 32.2 ccm n./10HCl
0.3042 g	„	25.0 ccm $SiFl_4$ (17° 720 mm)[1]
0.2894 g	„	24.2 ccm $SiFl_4$ (17° 722 mm).

$$5NiFl_2.6NH_3.8H_2O.$$

Berechnet: Ni 40.23; Fl 26.05; N 11.51; NH_3 13.98;
Gefunden: Ni 39.94; Fl 25.93; N 11.39; NH_3 13.89;
Ni 40.15; Fl 25.34.

D. Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf die flussaure Lösung von zweiwertigem Kobalt.

Die Fähigkeit der ammoniakalischen Kobaltosalze an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Kobaltammine mit dreiwertigem Metall überzugehen, ist allgemein bekannt, wie ja auf die Verbindungen dieser Klasse überhaupt durch die schönen und bewundernswerten Arbeiten von Jörgensen, Alfred Werner und seiner Schüler in neuester Zeit das Interesse gelenkt wurde. Inwiefern nun die Bildung und der Bestand solcher Kobaltammine von der Natur der vorhandenen Anionen, also der Säuregruppe oder Halogene beeinflufst wird, das ist eine Frage, die zurzeit noch wenig berührt wurde. Da das Fluor, wie aus den vorhergehenden Resultaten mit den Schwermetallen Kupfer, Quecksilber, Nickel und zweiwertigem Kobalt hervorgeht, gegenüber den anderen Halogenen ein ganz exzeptionelles Verhalten zeigt, so war anzunehmen, dafs auch ammoniakalische

[1] Diese Bestimmungen des Fluors als Siliciumfluorid geschahen nach Hempel und Oettel. (Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 314.)

Lösungen von Kobaltfluorür wesentlich andere Verbindungen lieferten als die bekannten Chloride, Bromide usw. Zur ersten Orientierung auf diesem Gebiete wurden die folgenden Versuche ausgeführt, die zwar das vorliegende Thema noch keineswegs erschöpfend behandeln, aber doch beweisen, dafs Fluor auf das Zustandekommen von Kobaltiamminen einen hindernden Einflufs ausübt.

1. Kobaltfluorid mit Ammoniak.

8 g frisch gefälltes Kobalthydroxyd wurden in 100 ccm 43 %iger Flussäure gelöst und die Lösung mit 100 ccm konzentriertem Ammoniak übersättigt. Nach dem Filtrieren wurde sie durch vier Wochen unter beständigem Absaugen der darüber befindlichen Luft stehen gelassen; in dieser Zeit schieden sich hellrote Kristallkrusten ab, die filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurden. Die Kristalle erscheinen unter dem Mikroskop als kleine, treppenförmig gelagerte hellrote Würfel; sie sind in Wasser schwer löslich, in verdünnten Säuren leichter. Die wässerige Lösung gibt mit Lauge versetzt blaues basisches Salz. Mit einigen Tropfen konz. Salzsäure befeuchtet, zersetzt sich die Verbindung sofort unter Bildung von Kobaltchlorid, wodurch bewiesen ist, dafs kein Kobaltamminsalz, sondern eine Doppelverbindung vorliegt, eine Tatsache, die auch durch die quantitative Analyse bestätigt wird. Diese ergab folgende Zahlen:

0.3232 g Substanz 0.0925 g Co
0.2654 g „ verbrauchen 25.6 ccm n./10 HCl
0.3114 g „ „ 30.9 ccm n./10 HCl
0.3142 g „ 0.1702 g H_2O
0.2911 g „ 0.1559 g H_2O
0.3443 g „ 40.2 ccm $SiFl_4$ (11° 709 mm)
0.3503 g „ 41.0 ccm $SiFl_4$ (11° 709 mm).

$CoFl_2.2NH_4Fl.2H_2O$.

Berechnet: Co 28.51; Fl 36.57; NH_3 16.43; H 5.80;
Gefunden: Co 28.61; Fl 36.28; NH_3 16.40; H 6.02;
Fl 36.17; NH_3 16.38; H 5.95.

2. Kobaltnitrat mit Ammoniak.

20 g Kobaltnitrat wurden in 160 g 43 %iger Flussäure gelöst, mit 300 ccm konzentriertem Ammoniak übersättigt und filtriert. Die Flüssigkeit wurde an der Luft stehen gelassen, wobei sich nach

48 Stunden an den Wandungen der Platinschale dunkelgelbe kleine Kristalle und an der Oberfläche hellrote Kristallkrusten abschieden. Die Trennung der gelben Kristalle von den roten Krusten, nach dem Filtrieren, wurde mittels verdünnter Flussäure durchgeführt, da sich die roten Krusten in verdünnter Säure und in Ammoniak leicht lösten, die gelben Kristalle aber ungelöst blieben.

Unter dem Mikroskop erwiesen sich die Kristalle als dunkelhoniggelbe, sehr schön ausgebildete Tetraeder mit abgestumpften Kanten und Ecken. Sie werden durch einige Tropfen konzentrierter Salzsäure nicht zersetzt.

Aus der flussauren Lösung der roten Kristalle wurde versucht durch Auskristallisieren ein einheitliches Produkt zu erhalten, was nicht gelang. Auch der Versuch des Umkristallisierens aus verdünntem Ammoniak lieferte ein negatives Resultat. Die Analyse der gelben Kristalle ergab nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum folgende Zahlen:

0.1068 g Substanz 0.0209 g Co
0.2003 g „ verbrauchen 39.6 ccm n./10 HCl
0.2427 g „ „ 47.9 ccm n./10 HCl
0.2243 g „ 74.3 ccm N (14° 714 mm)
0.2834 g „ 5.1 ccm $SiFl_4$ (11° 719 mm)
0.4732 g „ 8.8 ccm $SiFl_4$ (11° 719 mm).

$$Co(NH_3)_6.(NO_3)_2.Fl.$$

Berechnet: Co 19.41; NH_3 33.55; N 36.84; Fl 6.25;
Gefunden: Co 19.57; NH_3 33.62; N 36.99; Fl 5.72;
NH_3 33.61; Fl 5.89.

Das Filtrat von dem anfangs erhaltenen Kristallgemenge wurde nach dem Verdünnen mit Wasser bis zum dreifachen Volumen auf dem Wasserbade bis zur ursprünglichen Konzentration eingedampft; dabei schieden sich in reichlicher Menge sehr schöne purpurrote Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkristallisieren aus warmen Wasser von den sehr hartnäckig anhaftenden weifsen Verunreinigungen befreit wurden. Aus der kalt gesättigten wässerigen Lösung der Nadeln entstehen durch Verdunsten an der Luft grofse prismatische Kristalle, durch Überschichten mit Alkohol 1 bis 2 cm lange haardünne Nadeln. Die Kristalle sind ziemlich luftbeständig, zerfallen aber sofort, wenn sie mit Alkohol gewaschen wurden und können deshalb nur durch Trocknen auf Ton von der Mutterlauge befreit

werden. Beim Erhitzen im Glührohr dampft Wasser weg und es sublimiert Ammoniumfluorid. Der hinterbleibende dunkel blauviolette Rückstand wird bei weiterem Glühen schwarz und besteht dann aus Kobaltoxyd. Bei längerem Digerieren der Kristalle mit Wasser aus dem Wasserbade zersetzen sie sich unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages. Die Kristalle sind in Alkohol schwer löslich, in Wasser, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Lauge und Ammoniak leicht löslich, in Salpetersäure aber sehr schwer. Mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure befeuchtet, zerfallen sie unter Bildung eines roten kristallinischen Pulvers.

Die quantitative Analyse wurde nach dem Abpressen der Kristalle auf Papier ausgeführt.

0.1409 g Substanz 0.0369 g $CoSO_4$
0.3402 g „ 0.0887 g $CoSO_4$
0.1526 g „ verbrauchen 24.6 ccm n./10 HCl
0.2327 g „ „ 41.2 ccm n./10 HCl
0.3520 g „ 0.1800 g H_2O
0.2155 g „ 57.1 ccm N (9° 746 mm)
0.5872 g „ 14.9 ccm $SiFl_4$ (9° 710 mm)
0.5034 g „ 12.2 cm $SiFl_4$ (9° 710 mm).

$Co.(NH_3)_4.OH.Fl.NO_3$.

	Co	H	Fl	N	NH_3
Berechnet:	26.22,	5.78,	8.44,	31.11,	30.27
Gefunden:	26.20,	5.68,	7.81,	31.26,	30.05
	26.08,		7.93,		30.09.

Anhang.

Darstellung von Fluoriden der Kobaltamminbasen durch Umsetzung mit Flussäure.

I. Tetramminkarbonatokobaltchlorid.

10 g Tetramminkarbonatokobaltchlorid werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit konzentrierter Flussäure solange versetzt, als noch Kohlensäureentwickelung stattfindet. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheiden sich schön dunkelrote Rhomben ab, die in Wasser sehr leicht löslich und ziemlich luftbeständig sind. Nach dem Entfernen aus der Mutterlauge wurden sie auf Papier getrocknet und analysiert.

0.2445 g	Substanz	0.0718 g Co
0.3472 g	„	0.1021 g Co
0.2520 g	„	verbrauchen 50.0 ccm n./10 HCl
0.1993 g	„	„ 39.9 ccm n./10 HCl
0.3429 g	„	0.0787 g AgCl
0.2987 g	„	0.0691 g AgCl.

$[Co(NH_3)_4Fl_2]Cl.$

	Co	NH_3	Cl
Berechnet:	29.43,	33.91,	17.68
Gefunden:	29.35,	33.74,	17.32
	29.41,	33.59,	17.41.

Das Fluor mufste hier aus der Differenz bestimmt werden, da die Kristalle zu grofs waren, um mit Quarzsand eine einheitliche Mischung zur Zersetzung im Fluorometer zu geben, und die Methode des Verglühens bei Kobaltverbindungen nicht anwendbar ist.

II. Luteokobaltchlorid.

5 g Luteokobaltchlorid werden in Wasser gelöst und dann mit 20 g konzentrierter Flussäure versetzt. Es entsteht sofort eine Trübung und nach 24 stündigem Stehen wird von den ledergelben prismatischen Kristallen abfiltriert. Dieselben sind meist durch Beimengungen eines weifsen Körpers stark verunreinigt und müssen deshalb aus Wasser, dem einige Tropfen Flussäure zugesetzt sind, wiederholt umkristallisiert werden. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser und kalter Lauge leicht löslich, in verdünnten Säuren aber fast unlöslich. Durch einige Tropfen konzentrierter Salzsäure werden sie nicht sichtbar verändert. Nach einigen Tagen verwittern die Kriställchen sowohl im Vakuum als auch an der Luft oberflächlich. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und zweistündigem Trocknen im Vakuum ergab die Analyse folgende Zahlen.

0.2489 g	Substanz	0.0532 g Co
0.1473 g	„	verbrauchen 35.0 ccm n./10 HCl
0.2040 g	„	„ 48.3 ccm n./10 HCl
0.2651 g	„	0.3003 g AgCl.

$Co(NH_3)_6Cl_2Fl.$

Berechnet: Co 23.51; NH_3 40.64; Cl 28.25;
Gefunden: 23.42; 40.27; 28.01;
40.38.

Das Fluor wurde wegen Substanzmangel aus der Differenz bestimmt.

Das Filtrat von diesem Körper wurde über Phosphorpentoxyd ins Vakuum gesetzt, wo sich nach einigen Wochen wieder gelbe prismatische Kristalle von 45° Auslöschungsschiefe ausschieden. Dieselben erwiesen sich als chlorfrei. Sie sind in kalter Lauge leichtlöslich, in kaltem Wasser schwer und in Säure fast unlöslich. Mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure befeuchtet, konnte an den Kristallen keine Veränderung beobachtet werden. Die Beständigkeit dieser Verbindung ist dieselbe wie die des oben beschriebenen Luteosalzes. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und kurzem Trocknen über Schwefelsäure ergab die Analyse folgende Zahlen.

0.1949 g. Substanz 0.0526 g Co
0.2037 g „ verbrauchen 55.5 ccm n./10 HCl
0.2227 g „ „ 61.0 ccm n./10 HCl
0.3479 g „ 28.9 ccm $SiFl_4$ (16° 720 mm)
0.4298 g „ 35.6 ccm $SiFl_4$ (16° 718 mm).

$Co(NH_3)_6Fl_3$.

Berechnet: Co 27.06; NH_3 46.79; Fl 26.15
Gefunden: 27.01; 46.29; 25.23
46.58; 25.45.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, Herrn Prof. Dr. KARL HOFMANN, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, für das mir entgegengebrachte Interesse und die mir erteilten Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

München, Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaft.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1904.

Über blaue Aluminiumverbindungen an der Aluminiumanode.

Von

FRANZ FISCHER.

Mit 1 Figur im Text.

Anderen Ortes[1] habe ich zeigen können, dafs das mit Ventilwirkung bezeichnete Verhalten der Aluminiumelektrode zweifellos auf der Ausbildung abnorm grofser Übergangswiderstände, nicht aber in dem Auftreten besonders hoher Sauerstoffpolarisationen an dem als Anode dienenden Aluminium beruht. Diese Übergangswiderstände werden durch dünne Schichten äufserst schlechtleitender Aluminiumverbindungen gebildet. K. NORDEN[2] hat solche Schichten in schwefelsaurer Lösung erzeugt und durch mehrmaliges Wenden der Stromrichtung losgesprengt. Nach ihm bestehen diese Schichten je nach der Azidität des Elektrolyten aus $Al(OH)_3$ bezw. aus mehr oder weniger basischem Aluminiumsulfat. Sie enthalten Spuren von Al-Flitterchen aber kein Fe, dagegen etwas Si.

Dasselbe Aluminium wie NORDEN, ebenfalls aus Neuhausen bezogen, mit 0.7—0.8 % Si und 0.3—0.4 % Fe habe auch ich zu meinen Versuchen benutzt. Die Anode wurde jedoch als Rohr, nicht als Draht, angewendet, so dafs sie durch Wasserdurchflufs gekühlt werden konnte. Die Anordnung, wie sie nachstehende Figur zeigt, ist folgende:

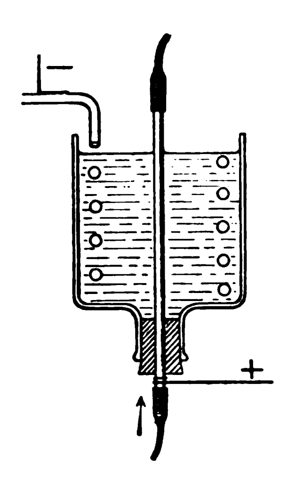
Das senkrecht eingesetzte Anodenrohr ist von einer Bleischlange umgeben, die als Kathode dient. Beide Elektroden sind durch Wasserdurchflufs gekühlt. Das Anodenrohr hat 8 mm lichte Weite

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 177 ff. und *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 869.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899/1900), 159 ff. und 188 ff.

und 0.5 mm Wandstärke. Als Elektrolyt diente zunächst Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.175. Die Schichten, die ich durch Elektrolyse mit 72 Volt erhalten und dann abgesprengt hatte, waren auf der gekühlten Anode bis zu einer Dicke von 0.3 mm angewachsen,[1] waren undurchsichtig und hatten einen Stich ins graugrüne.

Inzwischen hat sich bei weiterer Verfolgung der Angelegenheit gezeigt, dafs bei recht guter Kühlung Schichten erhalten werden, die an der Innenseite blaugrün sind. Nach aufsen geht die blaugrüne Färbung allmählich in graugrün über. Es lag nahe zu vermuten, dafs die Substanz ursprünglich überhaupt blau entstehe, dann aber durch den Elektrolyten von aufsen her zerstört würde. Um dies zu prüfen, stellte ich weitere Versuche mit 72 Volt an, sprengte jetzt aber die Schichten nicht mehr in der Lösung selbst durch mehrmaliges Wenden der Stromrichtung ab. Wenn, wie die Tab. 1 zeigt, nach nahezu 8 Stunden die Stromstärke auf 0.10 Amp. gesunken war, wurde das Rohr samt Schicht herausgenommen, mit Wasser abgespült und mit Filtrierpapier rasch getrocknet. Durch Quetschen des Rohres mit einer Zange liefs sich die Schicht in Splittern absprengen. Nach aufsen war die Schicht graugrün gewesen, die Bruchflächen der Splitter aber waren **lebhaft blau** gefärbt, und zwar nahm die Intensität der Blaufärbung von innen nach aufsen rasch ab. Der äufsere graugrüne Teil der Schicht war weich und leicht anzukratzen, der innere blaue Teil steinhart.



Um die äufsere offenbar von Elektrolyten bereits zersetzte weiche Schicht los zu werden, wurde nach den folgenden Versuchen das getrocknete Rohr immer erst auf der Drehbank mit Glaspapier abgeschmiegelt. Hierbei ging nur die graugrüne Schicht herunter, darunter blieb die harte Schicht, die nach aufsen graublau aussah.

Sie wurde in gleicher Weise wie bisher abgequetscht. Die Stücke sahen jetzt etwas einheitlicher aus, immer war aber noch zu sehen, dafs die Intensität der Blaufärbung von innen nach aufsen abnahm.

[1] Es handelt sich hier vielleicht um die Elektrolyse eines festen Stoffes, der Schichtsubstanz, vergl. Haber u. Tolloczko, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 407.

Zeit	Ampère	Klemmsp. Volt	Temperatur
10^{18}	> 3	—	18°
^{19}	2.8	67	—
^{25}	0.87	72.5	—
11^{01}	0.19	75.7	18.5
^{52}	0.17	—	—
3^{50}	0.11	—	—
6^{05}	0.10	—	17.5

Da ich früher festgestellt hatte, dafs die Schichtdicken den verwendeten Spannungen proportional waren[1], so versuchte ich die Herstellung dickerer Schichten mit 220 Volt. Hierfür hat sich jedoch die Kühlung von innen heraus nicht mehr ausreichend erwiesen, die Schicht wurde warm und sah nach Schlufs des Versuches gelblichweifs aus.

Auch die Veränderung des Elektrolyten ergab kein günstigeres Resultat; es wurden die gleichen Schichten erhalten, einerlei ob $^2/_1$, $^1/_1$, $^1/_2$ n. Schwefelsäure oder noch stärker verdünnte Säure, ob Ammonsulfat, Kaliumsulfat, Ammon- oder Kalialaun verwendet wurde. Auch in Sulfitlösung entstand die blaue Schicht, dagegen nicht in Chloriden, Fluoriden, Silikaten, Phosphaten und Alkalien. Wohl die günstigsten Ergebnisse lieferte $^1/_1$ n. H_2SO_4, die hierbei entstehende blaue Substanz wurde eingehend untersucht. Es sei aber hier darauf hingewiesen, dafs das gemeinschaftliche aller Elektrolyte, welche die blaue Schicht liefern, darin besteht, dafs sie Schwefel enthalten, daher anodisch Schwefelsäure liefern können oder im stande sind durch Reduktion durch das Al-Metall Schwefel abzuscheiden.

Die mikroskopische Untersuchung der Schichtsubstanz ergab folgendes:

Die Substanz ist unzweifelhaft nicht gleichartig, die innen intensiv blaue Farbe verläuft nach aufsen zu graublau.

Zerreibt man im Achatmörser möglichst fein, so entsteht ein graublaues Pulver, aus welchem sich jedoch auf Grund verschiedener spez. Gewichte ein einheitlich gefärbtes Produkt nicht isolieren läfst. Das Pulver wurde in Zedernöl zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen eingebettet und mit einem Polarisationsmikroskop bei 1000facher Vergröfserung untersucht. Das Pulver besteht danach aus einem Gemisch feinster Teilchen,

[1] l. c.

die teils durchsichtig und farblos, teils tiefblau gefärbt sind, manche Teilchen weisen beide Eigenschaften nebeneinander auf. Kristallisiert scheinen sie nicht zu sein, es wurde auch keinerlei Polarisation beobachtet.

Die qualitative Untersuchung ergab zunächst, dafs die blaue Substanz von destilliertem Wasser nicht verändert wird, auch nicht beim Kochen, etwas Schwefelsäure läfst sich im letzteren Falle im Wasser nachweisen.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure, die Aluminium bereits lebhaft auflöst, wirkt bei Zimmertemperatur auf die Substanz kaum ein. Beim Erwärmen löst sich die Substanz unter Wasserstoffentwickelung, sie hinterläfst wenig gelblich gefärbte Flocken von Kieselsäure. Die gelbliche Färbung rührt von Spuren von Eisen her.

Das von Kieselsäure befreite Filtrat gibt mit Chlorbaryum eine Fällung von Baryumsulfat, enthält also Schwefelsäure. Nach Entfernung des überschüssigen Baryumchlorids mit Schwefelsäure erhält man mit Ammoniak eine Fällung von Aluminiumhydroxyd.

Der Wasserstoff enthält Spuren von Schwefelwasserstoff, die mit Bleiacetatpapier eben nachweisbar sind. Wird die Substanz in Natronlauge in der Wärme ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung gelöst, so enthält der Wasserstoff natürlich kein H_2S, aber auch die Lösung enthält kein Sulfid. Ich schliefse daraus, dafs die Substanz frei von Sulfid war, und dafs sich der Schwefelwasserstoff erst bei der Auflösung in saurer Lösung infolge der Reduktion von Schwefelsäure durch naszierenden Wasserstoff gebildet hat. Wenn man Al in verdünnter heifser Schwefelsäure löst, dann enthält in Übereinstimmung mit obigem der Wasserstoff etwas H_2S.

Phosphorsäure wirkt ähnlich wie Salzsäure, Schwefelsäure jedoch nur wenig ein. In Sauerstoff oder Wasserstoff, ebenso in NH_3, Cl_2, HCl und SO_2 geglüht, wird die blaue Substanz weifs und entwickelt nachher beim Auflösen in Salzsäure keinen H_2 mehr.

Sie besteht demnach, wie die ungefärbten Stücke die K. Norden untersucht hat, aus einem Aluminiumoxyd und gebundener Schwefelsäure, enthält wenig Kieselsäure und eben merkbare Spuren von Eisen. Al-Flitterchen wurden nicht bemerkt, dagegen sind die innersten, ursprünglichsten Schichten blau gefärbt und entwickeln beim Auflösen Wasserstoff. Elementarer Schwefel wurde nicht gefunden. Eine Trennung der Substanz in einen blauen und einen farblosen Teil

liefs sich weder mit den üblichen Mitteln, noch mit wasserfreiem flüssigen HCl, SO_2 oder NH_3 ermöglichen.

Wird diese Substanz erhitzt, entweder nachträglich oder schon während ihrer Entstehung, in dem man sie auf ungekühlter Anode erzeugt, so wird sie weifs und ist qualitativ identisch mit der Nordenschen Substanz.

Die quantitative Untersuchung der mit Wasser und Alkohol und bis zur Gewichtskonstanz an Luft getrockneten Stücke der blauen Substanz wurde auf folgende Arten vorgenommen.

Methode 1. Bestimmung der entwickelten Menge Wasserstoff bezogen auf das Substanzgewicht.

Methode 2. Bestimmung des Glühverlustes bestehend aus SO_3 und ev. H_2O und des Rückstandes bestehend aus Al_2O_3 und SiO_2.

Methode 3. Bestimmung von SiO_2, SO_3, Al_2O_3 nacheinander jeweils von einer Probe.

Methode 1.

Substanz von Versuch 3.

Beim Auflösen in warmer Salzsäure lieferten:

a) 0.1902 g bei 744 mm und 19° 0.30 ccm H_2.
Korrigiert auf 760 mm u. 0° C. 0.27 ccm.

b) 0.1295 g bei 738 mm und 23° 0.21 ccm H_2.
Korrigiert auf 760 mm u. 0° C. 0.18 ccm. Erwart. nach a) $0.18_{(4)}$.

c) 0.2081 g bei 740 mm und 19° 0.33 ccm H_2.
Korrigiert auf 760 mm u. 0° C. 0.29 ccm. Erwartet nach a) $0.29_{(5)}$.

Die Substanz bestand hierbei aus Splittern verschiedener Rohrstellen desselben Versuches.

Methode 2.

Glühverluste von Substanzproben von 3 verschiedenen Versuchen (Nr. 1, 2 und 3) beim Eintritt der Gewichtskonstanz.

Substanz von Versuch 1.

Abgewogen 0.1424 g
Rückstand 0.1256 g = 88.20 % $Al_2O_3 + SiO_2$
Glühverlust 0.0168 g = 11.80 % Glühverlust.

Substanz von Versuch 2.

Abgewogen 0.1605 g
Rückstand 0.1396 g = 86.98 % $Al_2O_3 + SiO_2$
Glühverlust 0.0209 g = 13.02 % Glühverlust.

Substanz von Versuch 3.

Abgewogen	0.1078 g	
Rückstand	0.0942 g =	87.38 % $Al_2O_3 + SiO_2$
Glühverlust	0.0136 g =	12.62 % Glühverlust.

Methode 3.

Substanz von Versuch 3 im Achatmörser gepulvert.

Abgewogen	0.2899 g		
Kieselsäure	0.0007 „ =	0.24 % SiO_2	
$BaSO_4$	0.1038 „ =	12.30 „ SO_3	
Al_2O_3	0.2527 „ =	87.17 „ Al_2O_3	87.41 % $Al_2O_3 + SiO_2$
		99.71 %	
Abgewogen	0.5036 g		
Kieselsäure	0.0013 „ =	0.26 % SiO_2	
$BaSO_4$	0.1813 „ =	12.37 „ SO_3	
Al_2O_3	0.4394 „ =	87.21 „ Al_2O_3	87.47 % $Al_2O_3 + SiO_2$
		99.84 %	
Abgewogen	0.2284 g		
Kieselsäure	0.0008 „ =	0.35 % SiO_2	
$BaSo_4$	0.0831 „ =	12.50 „ SO_3	
Al_2O_3	0.1997 „ =	87.43 „ Al_2O_3	87.78 % $Al_2O_3 + SiO_2$
		100.28 %	

Durch die Glühverlustmethode war für die Substanz des Versuchs 3 gefunden worden 87.38 % $Al_2O_3 + SiO_2$, in genügender Übereinstimmung mit den Einzelbestimmungen. Auffallend gering ist der Gehalt der Substanz an SiO_2, nämlich nur 0.3 %, während das verwendete Al 0.7—0.8 % Si enthielt; weniger überrascht der Mangel an Eisen, obwohl in dem Al davon 0.3—0.4 % enthalten sind. Die blaue Substanz besteht demnach im wesentlichen aus einem basischem Aluminiumsulfat.

Die beim Auflösen in Säuren stattfindende H_2-Entwickelung kann verursacht sein durch metallisches Al, das sich in einer Art festen Lösung in dei Substanz verteilt befindet, oder sie wird dadurch verursacht, dafs in der Substanz Salze oder Oxyde eines weniger als dreiwertigen Al enthalten sind, die unter Wasserstoffentwickelung in Verbindung des 3 wertigen Al übergehen.

1 g Al liefert ca. 1250 ccm H_2 bei 760 mm und 0° C., 1 g eines hypothetischen Oxyds Al^I_2O würde ca. 640 ccm, 1 g eines

Oxyds $Al^{II}O$ ca. 260 ccm H_2 liefern, das dem letzteren entsprechende Sulfat $Al^{II}SO_4$ könnte pro Gramm immer noch ca. 182 ccm H_2 entwickeln, während nach Methode 1 festgestellt wurde, dafs 1 g blaue Substanz nur 15.8 ccm H_2 liefert, also noch nicht 10 % von dem, was die Substanz liefern müfste, wenn sie ganz aus $Al^{II}SO_4$ bestünde.

Dies Ergebnis deckt sich damit, dafs nach der optischen Untersuchung festgestellt wurde, dafs die Substanz zweifellos nicht einheitlicher Natur ist, sondern eine von innen nach aufsen sich ändernde Zusammensetzung hat, dabei bestehen vielleicht die innersten Teile aus einer der obigen Verbindungen.

Wenn ich die Blaufärbung mit der Wasserstoffentwickelung in einen ursächlichen Zusammenhang bringe, so habe ich dafür folgende, wenn auch sehr schwache Stützen:

a) Die blaue Farbe ist in der nächsten Nähe des Metalls, d. i. an der bestgekühlten, an der vor der Einwirkung des Elektrolyten am meisten geschützten Stelle und an ihrem Entstehungsorte am kräftigsten, an derselben Stelle würde eine der obigen hypothetischen Verbindungen[1] am ehesten zu finden sein.

b) In Kochsalz- und Salmiaklösungen löst sich die Aluminiumanode unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff auf. Wöhler[2] nahm zur Erklärung vorübergehende Chlorürbildung an, liefs aber die Anschauung später wieder fallen.

c) Cl. Winkler[3] hat bei der Einwirkung von Mg auf Al_2O_3 ein Produkt erhalten, unter dem sich doppelbrechende Partikel von intensiv blauer Farbe befanden. Möglicherweise sei dies ein Oxyd $Al^{II}O$, vielleicht hänge damit auch die blaue Farbe des Ultramarins zusammen.

d) Auf denselben Gedanken kommt Blackmore,[4] der beim Behandeln von geschmolzenem Kriolith mit C_2H_2 ein blaues Aluminiumsuboxyd erhalten haben will, das Wasser unter Entwickelung von H_2 und Bildung von $Al(OH)_3$ zersetzt.

---

[1] Vergl. die Anschauungen von Beetz betr. Bildung von Aluminiumsuboxyd. *Pogg. Ann.* 127 (1866), 45.

[2] *Lieb. Ann.* **103** (1858), 218 ff.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** I (1890), 780.

[4] *Journ. Soc. Chem. Ind.* **16** (1897), 219 u. *Chem. Centrbl.* **1897** I, S. 1148.

Berlin, I. chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1904.

Beitrag zur Löslichkeit von Baryumsulfat.

Von

F. W. Küster und Georg Dahmer.

„Da Schwefelsäure eine starke Säure ist, so wirken andere Säuren nicht erheblich lösend auf Baryumsulfat ein. Da ferner Baryum auf keine Weise in andere, zusammengesetztere Ionen übergehen kann, so gibt es auch kein Lösungsmittel, welches Baryumsulfat in wässerigen Flüssigkeiten auflösbar machte."[1] Andererseits gibt es wässerige Flüssigkeiten, in denen hineingebrachte Sulfate durch Baryumsalze nicht nachweisbar sind, in denen also die Schwefelsäureionen verbraucht sind. Man sollte annehmen, dafs in solchen wässerigen Flüssigkeiten dementsprechend auch Baryumsulfat reichlich löslich sei.

Zu solchen wässerigen Flüssigkeiten gehören unter anderen erhitzte Chromoxydsalzlösungen,[2] wir haben deshalb mit Chromchloridlösungen einige diesbezügliche Versuche gemacht.

1.4198 g gefälltes und gut ausgewaschenes Baryumsulfat wurde mit etwa 15 ccm ziemlich konzentrierter, wässriger Chromchloridlösung 5 Tage lang im Reagenzrohr am Rückflufskühler bis nahe zum Sieden erhitzt, abfiltriert und ausgewaschen; es hatte 0.0015 g an Gewicht verloren. 4.4063 g verloren ebenso behandelt 0.0051 g, so dafs der Verlust im Verhältnis der Substanzmenge, der Oberfläche, gestiegen ist. Hieraus folgt, dafs das Ende des Lösungsvorganges, die Sättigung, nach 5 Tagen noch nicht angenähert erreicht war. Die Flüssigkeit hatte immerhin schon 40 resp. 120 mal so viel Baryumsulfat gelöst, als reines Wasser.

[1] Siehe Ostwalds „Grundlinien", S. 552.

[2] Siehe Ostwalds „Grundlinien", S. 613.

Dasselbe Volum mit Salzsäure angesäuerter Chromchloridlösung hatte nach zehntägigem Erhitzen von 1.0262 g Baryumsulfat schon 0.0176 g aufgelöst, also 450 mal so viel als reines Wasser. Hierdurch ist die lösende Wirkung von Chromoxydsalzlösungen auf Baryumsulfat nachgewiesen, wenn sie auch nicht so augenfällig ist, als wir erwartet hatten.

Clausthal i/Harz, Sommer 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1904.

Versuche zur Darstellung absoluter Salpetersäure.

Von

F. W. Küster und Siegmar Münch.

Mit 1 Figur im Text.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit R. Kremann angegeben[1], dafs sich absolute Salpetersäure wohl nur durch fraktionierendes Ausfrieren schon sehr konzentrierter Säure herstellen lasse. Zugleich wurde in Aussicht gestellt, Angaben über die Eigenschaften so gewonnener absoluter Säure zu machen.

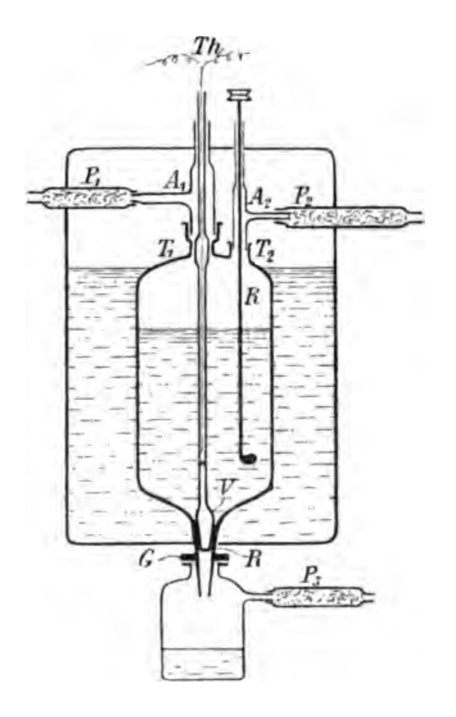
Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung gröfserer Mengen absoluter Salpetersäure durch Ausfrieren dienten uns 10 kg Säure, die von Kahlbaum eigens für diesen Zwecke hergestellt worden war. Diese Säure enthielt nach unserer Titration mit Soda 98.5$^0/_0$ HNO_3. Wir liefsen diese Säure in der Originalflasche zur reichlichen Hälfte gefrieren, gossen die Mutterlauge ab und beseitigten die letzten Mengen der Mutterlauge tunlichst dadurch, dafs wir sie durch teilweises Schmelzen der Kristalle mit dem Schmelzprodukte letzterer herausspülten. Um die Luftfeuchtigkeit tunlichst fern zu halten, wurden alle Operationen unter einem mit Armlöchern versehenen sehr grofsen Glaskasten ausgeführt, dessen Raum durch Chlorcalcium und Schwefelsäure möglichst trocken gehalten wurde.

Die durch Auftauen der Kristalle gewonnene, schon fast 100-prozentige Säure kam dann in das Gefäfs, in dem sie durch fortgesetztes Fraktionieren durch teilweise Kristallisation weiter gereinigt wurde. Das Gefriergefäfs, zylindrisch, von etwa zwei Litern Inhalt, hatte, wie aus beistehender Figur zu ersehen, oben zwei Tuben T_1 und T_2, während der konische Boden in ein starkwandiges nach

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 41, 7.

unten allmählich enger werdendes Rohr R auslief. In den oberen Teil dieses Rohres war das konische Ventil V eingeschliffen, dessen langer hohler Stiel mit einer zylindrischen Erweiterung im unteren zylindrischen Teil des Tubus T_1 eingeschliffen war. In den oberen, weiteren Teil dieses Tubus T_1 war der Aufsatz A_1 eingeschliffen, dessen oberster, verengter Teil den obersten Teil des Ventilstieles eng umschlofs. Dieser Schlufs wurde noch durch einen übergestreiften Gummischlauch vervollständigt, in dem sich der Ventilstiel verschieben liefs, so dafs das Ventil geschlossen und geöffnet werden konnte. An einen seitlichen Ansatz des Rohres war das Phosphorpentoxydrohr P_1 angeschliffen.



In den Tubus T_2 war ein Aufsatz A_2 eingeschliffen, der den Stiel des Rührers R eng umschlofs. Der Rührer wurde durch Riemenscheibe und Heifsluftmotor angetrieben. Durch einen seitlichen Ansatz des Aufsatzes und des Phosphorpentoxydrohres P_2 wurde andauernd ein Strom trockener Luft eingeleitet, der aus dem oberen Teil des Aufsatzes A_2 wieder entwich, so dafs ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit auf diesem Wege ausgeschlossen war.

Um die Säure aus dem Gefriergefäfs ablassen zu können, ohne sie mit feuchter Luft in Berührung zu bringen, war auf das Rohr R am Boden des Gefriergefäfses eine dicke Glasplatte G aufgeschliffen, an die die verschiedenen, zur Aufnahme der einzelnen Fraktionen bestimmten Flaschen mit Hilfe der plangeschliffenen Mündungen luftdicht angesetzt werden konnten. Diese Flaschen hatten seitliche Tuben mit Phosphorpentoxydrohr P_3.

Zur Messung der Temperaturen im Gefriergefäfs wurde ein Thermoelement *Th* in den hohlen Stiel des Ventils eingeführt. Die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers wurde so reguliert, dafs die Temperaturen bis auf Milligrade abgelesen werden konnten.

Um die Säure zum Gefrieren zu bringen, war das Gefriergefäfs von einem weiteren, mit Alkohol gefüllten Gefäfse umgeben. Die Temperatur des Alkohols, der während des Gefrierens gerade so wie die Säure ständig gerührt wurde, wurde durch Kohlendioxydschnee immer nur einige Grade unter die Gefriertemperatur der reinen Salpetersäure (—41.3°) abgekühlt. Läfst man diese Vorsicht aufser acht, was wohl häufig im Interesse schnellen Arbeitens geschieht, so gefriert zwischen den sich an der Wandung des Gefriergefäfses ansetzenden Kristallen der reinen Säure auch die Mutterlauge mit ihren Unreinigkeiten vollständig, wodurch die Reinigung des Stoffes durch Ausfrieren natürlich illusorisch wird. Durch Aufserachtlassen dieser Vorsicht sind schon oft grobe Irrtümer herbeigeführt worden. Wir arbeiteten deshalb stets mit so geringer Unterkühlung, dafs erst nach vielen Stunden eine genügende Menge Säure kristallisiert war.

War dies geschehen, so wurde das Ventil V ein klein wenig gehoben, so dafs ein ganz enger, kreisförmiger Zwischenraum zwischen dem Rohr R und dem Ventil V enstand, durch den die Mutterlauge von den Säurekristallen langsam abflofs. Die letzte Mutterlauge wurde durch gelindes Saugen an P_3 aus den Kristallen gedrückt, wobei bei stillstehendem Rührer R das obere Ende des Aufsatzes A_2 durch einen umklappbaren Gummischlauch luftdicht abgeschlossen wurde, so dafs die nachdringende Luft nur durch das Phosphorpentoxydrohr P_2 eintreten konnte. Wir liefsen dann bei noch offenem Ventil V die Temperatur langsam steigen, so dafs etwas von den Kristallen schmolz und diese Schmelzflüssigkeit die letzte Mutterlauge aus dem Gefriergefäfs spülte. Nun wurde das Ventil geschlossen, die Säure ganz aufgetaut, das fraktionierte Kristallisieren wiederholt und so fort.

Es zeigte sich nun, dafs die Säure bei fortgesetztem Fraktionieren auf diese Weise sehr bald konstant werdende Gefriertemperaturen zeigte, d. h. die Temperaturen, bei welcher die nacheinander gewonnenen Fraktionen zu kristallisieren begannen, waren konstant. Trotz dieses Kriteriums für Einheitlichkeit des Stoffes fiel die Temperatur bei dem Fortschreiten des Erstarrungsprozesses nicht unbeträchtlich, um mehrere Grade, was auf eine durch fraktioniertes Kristallisieren nicht zu beseitigende Verunreinigung schliefsen liefs. Dementsprechend gaben denn auch verschiedene Gehaltsbestimmungen nacheinander gewonnener Fraktionen einen unveränderten Säuregehalt von 99.4 ± 0.1 %.

Zur Gehaltsbestimmung wurde stets wie folgt verfahren. Ein mit zirka 150 ccm Wasser beschicktes, mit Glasstopfen verschlossenes Kölbchen wurde genau gewogen. Nachdem das Wasser durch eine Kältemischung zum teilweisen Gefrieren gebracht war, liefsen wir, während das Kölbchen noch in der Kältemischung blieb, etwa 70 bis 80 g der zu untersuchenden Säuren unter gutem Umschwenken einfliefsen. Die Auflösung erfolgte so ohne jede Erwärmung. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur ergab eine neue Wägung die genaue Säuremenge. Die Säure wurde dann mit Wasser zunächst auf 1000 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden dann immer je 100 ccm nochmals auf 1000 ccm verdünnt, so dafs die Säure dann etwa 0.1 normal war. Es wurde dann ermittelt, wie viel ccm dieser Säure erforderlich waren, um je 300 ccm 0.1 n. Sodalösung zu neutralisieren.

Es fragte sich nun, warum es trotz aller Sorgfalt und Vorsicht im Arbeiten nicht gelang, durch fortgesetztes Ausfrieren absolute Salpetersäure zu gewinnen. Während des Arbeitens gemachte Beobachtungen und Angaben in der Literatur gaben uns die Erklärung. Die kristallisierte Salpetersäure erscheint schneeweifs und ist ohne Zweifel „absolut“, aber die Schmelze ist schon bei -41^{0} gelblich, die Farbe nimmt immer mehr zu, wenn die Temperatur auf Zimmertemperatur steigt und geht wieder zurück, wenn man wieder abkühlt. Da nun Salpetersäure von $98^1/_2\,^0/_0$, ebenso wie so viele Nitrate, absolut farblos ist, so besitzt reine Salpetersäure ohne Zweifel keine Eigenfarbe, die Farbe der soeben geschmolzenen Säure mufs deshalb notwendig von einer schon während des Schmelzens entstehenden Verunreinigung herrühren. Es ist bekannt, dafs höchst konzentrierte Salpetersäure, ebenso wie absolute Schwefelsäure, Anhydrid abdunsten läfst, die kristallisierte Säure zerfällt also beim Schmelzen sofort teilweise in Anhydrid und Wasser, welche beide sich in der Hauptmenge der Säure lösen. Nun ist zwar das feste Anhydrid farblos, im flüssigem Zustande aber hat Weber[1] es trotz aller Versuche nicht farblos erhalten können. Deshalb genügt der nachweisbare teilweise Zerfall[2] der absoluten Salpetersäure in Anhydrid und Wasser gleich beim Schmelzen vollkommen, um die gelbliche, mit steigender Temperatur stärker werdende Färbung zu erklären. Da nun das Anhydrid sehr leicht aus der Säure abdampft, während das Wasser zurückgehalten wird — gerade so wie bei der absoluten

[1] *Pogg. Ann.* 147, 113.
[2] der auch aus der Gestalt der Schmelzpunktskurve zu folgern ist.

Schwefelsäure — so erwies sich unsere Säure nie als absolut; denn unser Gefrierapparat enthielt einen bei fortgesetztem Fraktionieren immer gröfser werdenden Luftraum über der Säure, der das verdampfende Anhydrid aufnahm; zudem entweicht auch noch Anhydrid beim Herauslassen der Säuren aus dem Gefriergefäfs. Um diese Fehler möglichst zu vermeiden, konstruierten wir einen neuen Apparat, einfacher und von kleineren Dimensionen, den wir mit unserer Säure von 99.4±0.1 % ganz anfüllten. Diese Säure gab nochmals durch teilweises Gefrieren gereinigt eine Schmelze von 99.79 % HNO_3, die nochmals fraktioniert 90.67 % HNO_3 hielt.

Beleganalysen: Fraktion 1: 78.302 g Säure wurden mit Wasser auf 10000 ccm aufgefüllt. Von dieser Säure wurden für 300 ccm $^1/_{10}$ n. Sodalösung 242.27 ccm verbraucht = 99.79 % HNO_3;

Fraktion 2: 87.052 g Säure, sonst ebenso. Verbraucht 218.01 ccm Säure = 99.67 % HNO_3.

In Berührung mit trockner Luft geht der Gehalt der Säure sofort weiter zurück, bis er auf 98.67 % HNO_3 gefallen ist. Wir überzeugten uns, dafs die Säure mit diesem Gehalt im trocknen Luftstrom bei Zimmertemperatur weiterhin unverändert verdampft. Die Luft wurde für diese Versuche durch ein Phosphorpentoxydrohr von ein Meter Länge getrocknet.

Diese unsere Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit der Angabe Roscoes[1], der eine Säure von 99.5 % im trocknen Luftstrom auf $^1/_4$ eindampfen liefs, worauf der Rückstand 98.77 % HNO_3 enthielt. Wir wiederholten diesen Versuch genau, worauf unser Säurerückstand 98.67 % HNO_3 enthielt.

Leiteten wir durch unsere gelbliche Säure von 99.4 % trockene Luft, so wurde sie heller, und zur selben Zeit, wo die Säure den nun konstant bleibenden Gehalt von 98.67 % erreichte, verschwand die letzte Spur der Färbung. Wir müssen deshalb annehmen, dafs jede Säure mit einem höheren Gehalte als 98.67 % HNO_3 gefärbt ist und dafs jede derartige Säure durch Verlust von Anhydrid an die Luft verdünnter wird. Absolute Salpetersäure existiert nur im kristallisierten Zustande unterhalb −41°. Eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung der absoluten Salpetersäure kann nur in einem Raume existieren, in welchem Salpetersäureanhydrid von bestimmtem Dampfdrucke vorhanden ist.

---

[1] *Ann.* **196**, 511.

Unser Befund steht nun im Widerspruch zu einigen Angaben, die sich in der älteren und neueren Literatur finden. So spricht J. W. Brühl[1] von einem ganz farblosen Präparate, das aus der bekannten Spezialfabrik für hochprozentige Salpetersäure von Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz bezogen war. Dasselbe enthielt dem Volumgewichte nach 99.62 %, der Titration nach 99.48 % HNO_3. Wir baten darauf hin die Fabrik, uns ebenfalls eine derartige Säure zu liefern, erhielten aber die Antwort, dafs eine so hochgradige farblose Säure nicht geliefert werden könne, da sie nicht herstellbar sei. Diese Angabe der Fabrik deckt sich mit unseren Beobachtungen, wir müssen deshalb glauben, dafs Brühls fragliche Säure wohl nicht mehr als 98.7 % HNO_3 enthalten hat. Brühl spricht am gleichen Orte von einer anderen Säure, die schwach gelbstichig war und nach dem Volumgewicht 99.46 %, nach der Titration aber sogar 99.94 % HNO_3 enthielt. Eine Säure von der zuletzt angegebenen Konzentration kann man wohl nur so erhalten, dafs man in stärkste Säure noch etwas Anhydrid hineindestilliert. Die auf das Volumgewicht gegründeten Bestimmungen halten wir nicht für genau genug, wenn es sich darum handelt, noch die zehntel Prozente nahe bei 100 % zu bestimmen. Wir fassen unsere Resultate kurz zusammen in die Sätze:

1. Absolute Salpetersäure existiert nur in Gestalt schneeweifser Kristalle unterhalb —41° C.

2. Die Salpetersäurekristalle schmelzen zu einer gelblichen Flüssigkeit, einer Lösung von etwas Stickstoffpentoxyd und Wasser in Salpetersäure.

3. Diese Lösung verliert an trockener Luft unter Entfärbung Anhydrid bis die Säure 98.67 % HNO_3 enthält. Diese Säure ist unverändert flüchtig.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 22 (1897), 374.

Clausthal i/Harz, Dezember 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1904.

Über die Komplexbildung des Quecksilberrhodanids.

Von

Hermann Grossmann.

Die nahen Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen zeigen sich in der starken Azidität der Rhodanwasserstoffsäure, der Schwerlöslichkeit analoger Metallsalze und der gleichstarken Tendenz zur Doppel- und Komplexsalzbildung. Wie früher qualitativ nachgewiesen wurde,[1] steht das Rhodanion besonders dem Bromion nahe. Während es sicher stärker komplexbildend als Chlorion, schwächer als Jodion wirkt, kann eine Entscheidung zwischen Brom- und Rhodanion nur eine relative sein, denn die sonst sicheren Merkmale, die Löslichkeit und die Tendenz und Stabilität der Komplexverbindungen geben bei den verschiedenen Metallen keine eindeutigen Resultate. So ist Bromsilber schwerer löslich als Rhodansilber,[2] hingegen ist die Beständigkeitskonstante des Kaliumsilberrhodanids $K_3Ag(SCN)_4$ gröfser als diejenige des allerdings hypothetischen Bromids K_3AgBr_4.[3] Einfachere Verhältnisse waren beim Quecksilber zu erwarten. Hier existieren analog gebaute Doppelbromide und Rhodanide. Sherrill[4] hat gezeigt, dafs sich Quecksilberbromid in wässerigem Bromkalium unter Bildung des Salzes K_2HgBr_4 löst, dessen Komplexkonstante er bestimmt hat. Quecksilberrhodanid vereinigt sich entsprechend mit Alkalirhodaniden zu komplexen Doppelverbindungen, von denen im festen Zustand zwei Reihen bekannt sind: Trirhodanide $RHg(SCN)_3$ und Tetrarhodanide $R_2Hg(SCN)_4$.[5]

[1] Grossmann, *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 428.
[2] Küster u. Thiel, *Z. anorg. Chem.* 33 (1903), 139.
[3] Bodländer u. Eberlein, *Z. anorg. Chem.* 33 (1904), 197.
[4] Sherrill, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 705—40.
[5] Rosenheim u. Cohn, *Z. anorg. Chem.* 27, 286.

Dafs hier ausgesprochen komplexe Verbindungen vorliegen, geht aus analytischen Reaktionen, qualitativen Überführungsversuchen und Leitfähigkeitsbestimmungen hervor.

Der Grad der Komplexbildung läfst sich jedoch nach diesen Methoden nicht quantitativ erfassen.

Die BODLÄNDERsche Methode der Messung von Konzentrationsketten verdünnter Lösungen erlaubt aber diese Frage experimentell zu lösen. Ferner läfst sich durch Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilberrhodanür in Rhodankalium in ähnlicher Weise, wie es SHERRILL für das Bromür und Jodür gezeigt hat, ein Einblick in die Zusammensetzung des gelösten Komplexsalzes gewinnen.

Quecksilberrhodanür löst sich in verdünnten wässerigen Alkalirhodanidlösungen zu einem Salz der Merkurirhodanwasserstoffsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Die Abwesenheit von Merkurionen in der Lösung wurde noch speziell analytisch nachgewiesen. Für die in Frage kommenden Gleichgewichte gelten demnach dieselben Überlegungen, wie sie SHERRILL bei der Untersuchung der Merkurchloride entwickelt hat.

$$Hg_2(SCN)_2 \rightleftarrows Hg(SCN)_2 + Hg.$$

$$K = \frac{[Hg(SCN)_2]}{[Hg_2(SCN)_2]}. \qquad (1)$$

$$m\,Hg(SCN)_2 + n(SCN)' \rightleftarrows (Hg(SCN)_{2m}(SCN')_n).$$

$$K_1 = \frac{D}{[Hg(SCN)_2]^m[(SCN')]^n} \qquad (2)$$

wenn man das Komplexion mit D bezeichnet.

Bei Verwendung von überschüssigem Rhodanür als Bodenkörper ist die Konzentration desselben konstant, ebenso diejenige des freien Neutralteiles $Hg(SCN)_2$.

Das Merkurrhodanür verhält sich nach ABEGG gleich den Merkurhaloiden wie eine schwerer lösliche Form des betreffenden Oxydsalzes.

Bei Variierung der Konzentration des Alkalirhodanids ist demnach bei eingetretenem Gleichgewicht

$$\frac{D}{(SCN')^n} = K_1[Hg(SCN)_2]^m = K_2. \qquad (3)$$

Bezeichnet man mit a die Anfangskonzentration an Rhodanion, mit c diejenige des komplexen Ions, so gilt unter der Annahme, dafs sämtliches Merkurirhodanid komplex gebunden ist, die Beziehung

$$K_2 = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{nc}{m}\right)^n}.$$

Die Konzentration des Komplexions wurde durch gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid ermittelt, das sich in den mit überschüssigem getrockneten Quecksilberrhodanür im Thermostaten bis zum Gleichgewicht bei 25° geschüttelten Lösungen befand. Der Gehalt an Gesamtrhodanion wurde titrimetrisch ermittelt.

Es ergab sich für $n = 2$ u. $m = 1$ gute Konstanz, wie die Tabelle I ergibt.

Tabelle I.

a = Konzentration der Rhodanidlösung	c = Konzentration des Komplexsalzes	$K_2 = \frac{c}{(a - 2c)^2}$
0.4630	0.1367	3.78
0.3173	0.0785	3.05
0.2100	0.0438	2.92
0.2315	0.0513	3.08
0.1157	0.0185	2.99
0.0952	0.0137	2.98
0.0771	0.00992	3.01
0.0529	0.00502	2.91

Es vollzieht sich demnach in verdünnter Lösung — der erste Wert fällt heraus, da bei Anwendung von konzentrierten Lösungen der Bodenkörper unlösliches Trirhodanid enthält — zwischen Quecksilberrhodanür und Kaliumrhodanid die umkehrbare Reaktion

$$Hg_2(SCN)_2 + 2KSCN \rightleftarrows K_2Hg(SCN)_4 + Hg.$$

Merkurirhodanid löst sich gleichfalls und zwar bedeutend leichter als das Merkurisalz in wässerigem Rhodankalium. Jedoch bildet sich hierbei auch Trirhodanid. Einige Messungen hat bereits Jander[1] ausgeführt, allerdings ohne Berücksichtigung der Eigenlöslichkeit des Quecksilberrhodanids in Wasser. Zieht man diesen Wert,

[1] Jander, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 688.

welcher bei 25° zu 0.00218 n. im Liter gefunden wurde, von der durch die Analyse gefundenen Quecksilbermenge ab, so ergeben sich, wie in der Tabelle II angegeben, die Werte für $\frac{a}{c}$, welches Verhältnis nach SHERRILL annähernd dem Verhältnis $\frac{n}{m}$ entspricht. Die ersten mit der erwähnten Korrektion versehenen Werte rühren von JANDER her, die beiden übrigen von mir.

Der dritten Bestimmung JANDERS, bei welcher eine Lösung von Rhodankalium zur Anwendung kam, die 0.542 n. war, ist kein Wert zuzuschreiben, da bei Benutzung derartiger Konzentrationen sich Trirhodanid im Bodenkörper vorfindet. Eine weitere Fehlerquelle bietet die Leichtigkeit von Übersättigungserscheinungen, die gerade diese Verbindung zeigt.

Tabelle II.

a = Konzentration der Rhodanidlösung	e = Löslichkeitserhöhung	$\alpha = \frac{a}{c}$
0.101	0.0549	1.84
0.248	0.1382	1.79
0.095	0.0524	1.82
0.056	0.0308	1.82

Zum nämlichen Gleichgewicht mufs man durch Schütteln von Kaliumtrirhodanid mit Wasser kommen. Es wurde gefunden:

$$KSCN = 0.1716 \text{ normal}$$
$$Hg^{\cdot\cdot} = 0.0925 \text{ „}$$

woraus mit Berücksichtigung der erwähnten Korrektion sich $\alpha = 1.85$ ergibt.

Da alle Werte von α kleiner als 2 sind, so ist anzunehmen, dafs sich in der Lösung tatsächlich neben dem überwiegend vorhandenen Tetrarhodanid etwas Trirhodanid findet. Bei Anwendung von stark überschüssigem Rhodankalium, wie es bei den Löslichkeitsversuchen mit Merkurorhodanid der Fall ist, bildet sich dagegen praktisch nur Tetrarhodanid.

Aus den Löslichkeitsversuchen allein läfst sich jedoch nur das Verhältnis $\frac{n}{m}$, nicht jeder Einzelwert bestimmen. Wir haben die

Annahme gemacht, das $m = 1$ ist. Diese Voraussetzung wird aber erst exakt mit Hilfe der BODLÄNDERschen Methode, welche bei der Untersuchung anorganischer Komplexverbindungen vielfach erfolgreiche Anwendung gefunden hat, bewiesen.[1]

Besitzt ein komplexes Ion die allgemeine Formel $D = M_m R_n$, wo M das Metall, R den Säurerest bedeutet, so ist eine geringe Menge in die Bestandteile $m\,M + n\,R$ gespalten. Bei konstanter Temperatur gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{D}{M^m R^n} = \text{konst.}$$

Hieraus folgt:

$$M = \sqrt[m]{\frac{D}{(R)^n}\,\text{konst.}}$$

Das Verhältnis der freien Metallionen in zwei verschiedenen Lösungen läfst sich demnach darstellen als:

$$\frac{M_1}{M_2} = \sqrt[m]{\frac{D_1(R_2)^n}{D_2(R_1)^n}}.$$

Dieses Verhältnis läfst sich durch Anwendung von Konzentrationsketten bestimmen. Nach der Formel von NERNST ist:

$$E = 0.058 \log \frac{M_1}{M_2}.$$

Kennen wir D und R genau und sind wir berechtigt anzunehmen, dafs alles Metall praktisch in Form des Komplexsalzes gelöst ist, so können wir aus diesen beiden Gleichungen m bestimmen.

In der folgenden Tabelle bedeutet E die gemessene elektromotorische Kraft in Volt. Die Bestimmung geschah nach der POGGENDORFFschen Kompensationsmethode unter Anwendung eines Spiegelgalvanometers als Nullinstrument. Als Elektroden dienten in Glas eingeschmolzene Platinspitzen, die in das Quecksilber tauchten, welches in beiden Schenkeln des U-förmigen Mefsgefäfses mit der Merkurisalzlösung in Berührung stand. Die elektromotorischen Kräfte erwiesen sich als sehr konstant. Schütteln brachte keine

[1] BODLÄNDER u. STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 458. — BODLÄNDER und EBERLEIN, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 197—240. — KUNSCHERT, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 338—76. — SHERRILL, l. c. — EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2818. 3400 ff.

Änderungen hervor, ebensowenig Durchleiten von Wasserstoffgas. Das metallische Quecksilber erscheint demnach gegen Rhodanidlösung bedeutend unempfindlicher zu sein als das Silber, welches bei Luftzutritt sich in Rhodankalium merklich löst und inkonstante Werte ergibt.[1]

Da die Rhodanionkonzentrationen nicht genau gleich waren, so ergibt sich die elektromotorische Kraft unter der Annahme der Formel $K_2Hg(SCN)_4$ für das gelöste Komplexsalz und Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Quecksilbers wie folgt:

$$E = \frac{0.058}{2m}\left(\log \frac{D_1}{D_2} + \log \left[\frac{(SCN_2)}{(SCN_1)}\right]^4\right)$$

woraus m zu berechnen ist.

Tabelle III.

$t = 18^0$

Konzentration der Rhodanid-lösung I	Konzentration der Rhodanid-lösung II	D_1 Konzentration d. Komplexsalzes	D_2 Konzentration d. Komplexsalzes	E Volt	m
0.4368	0.4662	0.0196	0.0049	0.0198	1.04
0.2184	0.2331	0.0098	0.00245	0.0197	1.05
0.1092	0.1166	0.0049	0.00123	0.0197	1.05

Das Salz enthält demnach tatsächlich wie die Haloiddoppelsalze 1 Atom Quecksilber. Der Wert für n, d. h. in diesem Falle die Gesamtzahl der im Komplexe vorhandenen Rhodanreste ergab sich durch Messung von Konzentrationsketten, welche gleiche Konzentration an Komplexsalz, dagegen verschiedene an freiem Rhodanid zeigten.

Da unter diesen Umständen $D_1 = D_2$ ist, so ergibt sich die Formel:

$$E = \frac{0.058\,n}{2m} \log \frac{(SCN)_1}{(SCN)_2}.$$

Da diese Beziehung nur dann streng gilt, wenn der Dissoziationsgrad in beiden Lösungen gleich bleibt, so wurden die Verdünnungen in einem Schenkel mit Rhodankalium gleicher Konzentration wie die Anfangslösung im anderen mit äquivalent normaler Kaliumnitratlösung ausgeführt, so dafs beide Lösungen inbezug auf das Kation

[1] Bodländer u. Eberlein, *Z. anorg. Chem.*, l. c. S. 222.

gleich konzentriert sind. Hierdurch fällt die sonst notwendige Berücksichtigung des Dissoziationsgrades aus der Berechnung fort. Auch bei den Löslichkeitsbestimmungen des Quecksilberrhodanürs in Rhodankalium werden die Verdünnungen mit äquivalent normaler Kaliumnitratlösung ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, dafs Kaliumnitratlösung praktisch kein Rhodanür löst.

Diese Verbesserung der Methode wurde auf Vorschlag von Herrn Prof. Bodländer, der ihre Brauchbarkeit in einigen Fällen erprobt hatte (diese Versuche sind zurzeit noch nicht publiziert), auch hier benutzt.

Auch hier wurden für jedes Molekül Merkurirhodanid zwei Rhodanreste in Abzug gebracht. Ferner wurde die Konzentration des Rhodankaliums derartig gewält, dafs sich kein Rhodanür abscheiden konnte. Die Daten hierfür waren aus den Löslichkeitsbestimmungen ja bereits bekannt. Eine Korrektion für die Flüssigkeitskette (mit KNO_3-Lösung getränktes Filtrierpapier, welches sich in der Bohrung des beide Schenkel verbindenden Hahnes befand),[1] wurde nicht angebracht, da eine Überschlagsrechnung ergab, dafs das Ergebnis dadurch nicht verändert wurde.

Tabelle IV.

D = Konzentr. des Komplexsalzes	Konzentration der Calciumrhodanidlösung I	Konzentration der Kaliumrhodanidlösung II	E Volt	$\frac{n}{2m}$
0.00245	0.4711	0.2331	0.0371	2.09
0.001225	0.4727	0.1554	0.0587	2.12
0.000817	0.4735	0.1166	0.0733	2.07
0.000612	0.4740	0.0932	0.0850	2.07
0.000490	0.4744	0.0776	0.0942	2.07
0.000408	0.4746	0.0666	0.1013	2.05
0.000350	0.4748	0.0570	0.1085	2.03
0.000306	0.4750	0.0508	0.1137	2.02
0.000245	0.04711	0.02331	0.0340	1.92
0.000125	0.04727	0.01554	0.0527	1.87
0.000817	0.04735	0.01166	0.0652	1.85
0.0000612	0.04740	0.00932	0.0749	1.86
0.0000490	0.04744	0.00776	0.0819	1.83
0.0000408	0.04746	0.00666	0.0886	1.79
0.0000305	0.04748	0.00508	0.0953	1.79

[1] Bodländer u. Eberlein, S. 207.

Da nach Tabelle III $m = 1$ ist n nach obigen Messungen $\frac{n}{2m} = 2$, so folgt $n = 4$.

Die Formel des in der Lösung vorhandenen Salzes ist demnach $K_2Hg(SCN)_4$. In sehr stark verdünnten Lösungen scheint daneben noch $KHg(SCN)_3$ zu existieren, wie aus dem Sinken des Quotienten $\frac{n}{2m}$ hervorgeht.

Zur Bestimmung der Komplexkonstante $K = \frac{D}{Hg^{\cdot\cdot}(SCN)^4}$ ist die Kenntnis der Merkuriionenkonzentration notweudig. Mit ihrer Hilfe läfst sich, falls D und (SCN)′ bekannt sind, diese für die Stabilität des Komplexes wichtige Gröfse berechnen.

Durch Messung der Potentialdifferenz einer Lösung von bekanntem Gehalt gegen die $^1/_{10}$ n. Kalomelektrode, die hierbei positiver Pol war, ergibt sich die Merkuriionenkonzentration. Als Konzentration der Merkuroionen in der $^1/_{10}$-Elektrode wurde nach dem Vorgang von Sherrill in der dort abgeleiteten Weise, der Wert $[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{^1/_{10}\,n.E.} = 4.10^{-16}$ angenommen.

Daraus ergibt sich mit Berücksichtigung der Beziehung

$$\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = 120,$$

die Konzentration der Merkuriionen als

$$[Hg^{\cdot\cdot}]_{^1/_{10}\,n.E.} = 3.3 \cdot 10^{-18}.$$

Als elektromotorische Kraft der Kette $^1/_{10}$ n. Kalomelelektrode gegen Quecksilber in einer Lösung die für das Komplexsalz 0.195 n., für Rhodankalium 0.437 n. war, ergab sich + 0.145 Volt.

Daraus berechnet sich bei Zimmertemperatur ($t = 18^0$) nach der Nernstschen Formel die Konzentration X der Merkuriionen in der Komplexsalzlösung:

$$E = \frac{0.058}{2} \cdot \log\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_{^1/_{10}\,n.E.}}{X}$$

$$X = 3.3 \cdot 10^{-23}.$$

Für die Komplexkonstante ergibt sich mit Berücksichtigung der Tatsache, dafs der Dissoziationsgrad eines zweiwertigen Salzes gleich dem Quadrat eines einwertigen ist:[1]

[1] Bodländer u. Storbeck, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 19. — Bodländer und Eberlein l. c. S. 201.

$$K = \frac{D \cdot \alpha^2}{Hg^{\cdot\cdot}(SCN)^4 \alpha^4} = \frac{D}{Hg^{\cdot\cdot}(SCN)^4 \alpha^2}.$$

Der Dissoziationsgrad des Rhodankaliums wurde dem des Chlorkaliums gleichgesetzt und aus den Tabellen von KOHLRAUSCH entnommen.

Es ergab sich:

$K = 2.5 \cdot 10^{22}$, woraus sich die Dissoziationskonstante

$\frac{1}{K} = 0.4 \cdot 10^{-22}$ als reziproker Wert berechnet.

SHERRILL fand ohne Berücksichtigung des Dissoziationsgrades für das Doppelbromid K_2HgBr_4

$K = \frac{D}{Hg^{\cdot\cdot}Br^4}$ den Wert $4.3 \cdot 10^{21}$.

Beide Werte liegen einander sehr nahe und zeigen die engen Beziehungen des Broms und des Rhodanions, denn für das Doppelchlorid und Jodid ergaben sich nach SHERRILL die Werte $9 \cdot 10^{15}$ und $1.9 \cdot 10^{30}$.

In einer bei 25° mit Quecksilberrhodanür gesättigten Lösung von Rhodankalium (0.1224 n. an freiem KSCN), die zugleich 0.0438 n. in bezug auf das Komplexsalz war, ergab sich $E = 0.072$ Volt, woraus $K = 2.3 \cdot 10^{22}$ berechnet wurde. Es sei jedoch erwähnt, dafs zuerst in der gesättigten Lösung sich schwankende Werte für E ergaben, erst nach fast völliger Filtration des Bodenkörpers blieb der Wert konstant. Da bei jeder Filtration jedoch eine, wenn auch geringe Veränderung der Konzentration eintreten mufs, so ist der erste Wert als zuverlässiger anzusehen.

Mit Hilfe dieser Konstante läfst sich jetzt das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberrhodanürs K_2 berechnen. Hierzu stehen zwei Wege offen.

Entweder mit Berücksichtigung der Merkuroionenkonzentration aus der mit Rhodanür gesättigten Lösung. Es ist

$$K_2 = [Hg_2^{\cdot\cdot}](SCN')^2 \alpha^2.$$

Diese Gröfsen sind aus den vorhandenen Daten leicht zu berechnen.

Ein zweiter Weg liegt im folgenden.

Bezeichnen wir mit K_1 die Dissoziationskonstante des Rhodanidkomplexes, so ist

$$K_1 = \frac{Hg^{\cdot\cdot}(SCN)^4 \alpha^2}{D} = 0.4 \cdot 10^{-22}$$

nach Ogg und Abel[1] gilt für das Gleichgewicht zwischen Merkuro und Merkuriionen die Beziehuug.

$$\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = 120 = K_3 .$$

Demnach kann man für K_2 den Wert

$$K_2 = K_3 Hg^{\cdot\cdot}(SCN)^2 \alpha^2 \text{ setzen.}$$

Ferner ist

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{K_3 D \cdot \alpha^2 \cdot [Hg^{\cdot\cdot}] \cdot (SCN)^2}{(SCN)^4 \cdot \alpha^2 \cdot [Hg^{\cdot\cdot}]} = \frac{K_3 D}{(SCN)^2} .$$

Da aber $\frac{D}{(SCN)^2}$ aus den Löslichkeitsversuchen bekannt ist und den Mittelwert 3 besitzt, so ist

$$K_2 = 3 \cdot K_1 \cdot K_3 = 3 \cdot 0.4 \cdot 10^{-22} \cdot 120 = 1.44 \cdot 10^{-20} = s .$$

Die maximale Löslichkeit in reinem Wasser L ist demnach $L = \sqrt[3]{\frac{1}{4} s} = 1.5 \cdot 10^{-7}$.

Es scheint demnach das Rhodanür wie beim Silber etwas leichter löslich zu sein als das Bromür, dessen Löslichkeit nach Sherrill $7 \cdot 10^{-8}$ ist.

Um jedoch diese Tatsachen noch auf eine sicherere Basis zu stellen, denn die Gefahr, dafs kleine Versuchsfehler bei so nahestehenden Gröfsen wie den Komplexkonstanten des Doppelbromids und des Rhodanids das Resultat im umgekehrten Sinne beeinflussen können, ist immerhin vorhanden, wurde die elektromotorische Kraft der Kette

Hg	$HgBr_2$ 0.00542 n.	$Hg(SCN)_2$ 0.00542 n.	Hg
	KBr 1.10 n.	KSCN 1.10 n.	

gemessen. Da in beiden Lösungen der analoge Komplex HgR_4'' anzunehmen ist, so mufste die Potentialdifferenz n die Stromrichtung

[1] Ogg, *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1902), 402. — Abel, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 377.

direkt angeebn, welches Komplexion mehr in die Einzelionen gespalten war. Der Strom ging im Element von der Rhodanid- zur Bromidlösung. Die elektromotorische Kraft der Kette betrug 0.0151 Volt bei 18°. Danach wäre der Rhodankomplex bei dieser Temperatur etwa 5 mal so stabil als der Bromkomplex. Dieses Resultat steht im Einklang mit Versuchen von Bersch,[1] welche zeigen, dafs bei 25° die Reaktion

$$Hg(OH)_2 + 4KBr' \rightleftarrows K_2^{\cdot\cdot}HgBr_4'' + 2K^{\cdot}OH'$$
$$Hg(OH)_2 + 4K^{\cdot}SCN' \rightleftarrows K_2^{\cdot}.Hg(SCN)_4'' + 2K^{\cdot}OH'$$

beim Rhodanid etwas weiter geht als beim Bromid.

Bersh fand 6.36 °/₀ Alkali für Bromkalium
8.78 „ für Rhodankalium.

Bei höherer Temperatur dagegen sind die Verhältnisse umgekehrt, den 6.80 °/₀ Alkali beim Bromid bei 50° stehen nur 6.45 °/₀ beim Rhodanid gegenüber. Bei 47° dürften beide Systeme die gleichen Mengen Alkali liefern.

Beruhte dieses auffällige Verhalten nun auf der verschieden grofsen Stabilität der Komplexsalze bei höherer Temperatur, so mufste sich auch in der Konzentrationskette bei Temperaturerhöhung ein Wechsel der Stromrichtung bemerkbar machen. Dies wurde tatsächlich beobachtet.

Das Mefsgefäfs wurde langsam in einem grofsen Wasserbade erwärmt und die Temperatur längere Zeit konstant gehalten. Auch bei Wiederholung des Versuches zeigte sich keine Änderung in den elektromotorischen Kräften. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle V.

t °	E (Volt)	*t* °	E (Volt)
18	+0.0154	54	−0.003
35	+0.0080	57	−0.0010
39	+0.0055	60	−0.0020
46	+0.0032	62	−0.0031
48.5	+0.0017	67	−0.0055
51	+0.0005	71	−0.0065
52—53	±0		

[1] Bersch, *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 383—95.

Beim Abkühlen ging der Wert von E unter Umkehrung der Stromrichtung wieder auf den Anfangswert zurück.

Der Verlauf der Temperaturkurve ist linear, bei 52—53° besteht keine Potentialdifferenz zwischen beiden Systemen. Es hängt beim Quecksilber demnach von der Temperatur ab, ob der Rhodan- oder der Bromkomplex als stabiler anzusehen ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Rhodanidkomplex stabiler, bei höherer der Bromidkomplex. Hierdurch werden also die Resultate hinsichtlich der Dissoziations- (resp. Komplex-)konstanten bestätigt. Dieses Ergebnis ist insofern besonders bemerkenswert, als es in dieser Anordnung zum ersten Mal eine direkte Anwendung der elektrischen Meſsmethoden zu der Frage nach der gröſseren oder kleineren Tendenz zur Komplexbildung darstellt und diese Gröſsen bei nahestehenden Ionen als stark abhängig von der Temperatur erweist.

Durch dieses Ergebnis werden auch frühere ergebene Versuche, die infolge der leichten Bildung mehrerer Verbindungstypen von Rhodanobromiden des Quecksilbers auf die nahen Beziehungen beider Ionen schlossen,[1] vollkommen bestätigt. Das auf der Verschiedenheit der Komplexbildung beruhende Thermoelement, dessen elektromotorische Kraft allerdings gering ist, läſst sich in gewisser Beziehung mit dem Umwandlungselement von Cohen und Bredig[2] vergleichen, jedoch läſst sich im Gegensatz zu diesem wie zu den Versuchen von Cohen[3] über graues und gewöhnliches Zinn der Vorgang beliebig oft und ohne Schwierigkeit wiederholen.

Mit Hilfe der Zahlen von Bersch läſst sich ferner das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds berechnen.

Es ist

$K_1 = Hg^{\cdot\cdot}(OH)'^2$ (Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds)

$K_2 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \cdot R^4}{D}$ (Dissoziationskonstante des gebildeten Komplexsalzes $R = Br$ oder SCN.)

Da bei den Versuchen von Bersch Gleichgewicht eingetreten war, so ergibt sich

$$\frac{(OH)^2 \cdot D}{R^4} = \frac{K_1}{K_2}.$$

---

[1] Grossmann l. c.

[2] Cohen u. Bredig, *Zeitschr. phys. Chem.* **14** (1894), 535.

[3] Cohen, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 601; **33** (1900), 57; **35** (1900), 588; **36** (1901), 514.

Da $Hg(OH)_2 + 4R' = HgR_4'' + 2OH$ ist, so folgt:

$$D = {}^1/_2\,OH.$$

Setzt man diesen Wert ein, so folgt:

$$\frac{{}^1/_2\,(OH)^3}{R^4} = \frac{K_1}{K_2}$$

$$K_1 = \frac{{}^1/_2\,(OH)^3 \cdot K_2}{R^4}.$$

Es ist demnach unter Berücksichtigung der Tatsache, dafs für jedes $(OH)' \cdot 2Br'$ von der normalen Konzentration des Alkalihaloids abzuziehen sind, das Löslichkeitsprodukt des Oxyds für das Bromid, bei 25°:

$$K_{Br} = \frac{(0.0636)^3 \cdot 2.33 \cdot 10^{-22}}{2 \cdot (0.8728)^4},$$

für das Rhodanid:

$$K_{SCN} = \frac{(0.4 \cdot 10^{-22} \cdot 0.0878)^3}{2 \cdot (0.8244)^4}.$$

Es ergaben sich als abgerundete Werte:

$$K_{Br} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ und } K_{SCN} = 3 \cdot 10^{-26},$$

im Mittel $4 \cdot 10^{-26}$. Dieser angeführte Wert für das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds stimmt in der Gröfsenordnung bemerkenswerter Weise mit dem Werte von Abegg und Fulda[1] $1.5 \cdot 10^{-26}$ überein.

Bei gewöhnlicher Temperatur geht demnach beim Quecksilber die komplexbildende Kraft der Halogenionen, des Rhodan und des Cyanions in der Reihenfolge vor sich: Cl', Br', SCN', J', CN'. Parallel mit dieser Tendenz geht die abnehmende Beständigkeit der einfachen Merkuroverbindungen. Das Cyanür ist nicht existenzfähig, das Jodür sehr unbeständig, das Chlorür am stabilsten. Bromür und Rhodanür stimmen in der Löslichkeit und der Beständigkeit wieder nahezu überein.

Umgekehrt verhalten sich die Oxydulverbindungen des Kupfers. Hier zeigen die Oxydsalze des zweiwertigen Kupfers vom Chlor bis zum Cyan steigende Tendenz zur Bildung der Oxydulformen. Kupfer-

---

[1] Abegg u. Fulda, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 80.

cyanid ist kaum bekannt, Kupferjodid äufserst zersetzlich, beide Verbindungen gehen leicht in Oxydulsalze über und bilden mit Alkalihaloiden komplexe Verbindungen, von welchen der Cyankomplex am beständigsten ist.[1]

Kupferrhodanid ist schon bei gewöhnlicher Temperatur darstellbar und geht jedenfalls leichter in die Oxydulform über als das Bromid, letzteres leichter als das Chlorid. Die Beständigkeit der Cuprisalzkomplexe nimmt entsprechend vom Chlorid an und ab.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

I. Quecksilberrhodanür löst sich in Rhodankalium wie die Haloidsalze unter Bildung des Merkurikomplexes $K_2Hg(SCN)_4$ und Abscheidung von metallischem Quecksilber.

II. Dem Tetrarhodanid $K_2Hg(SCN)_4$ kommt auch in Lösung die vorstehende Formel zu, da, wie sich aus der Messung von Konzentrationsketten nach der BODLÄNDERschen Methode ergab, auf 1 Atom Quecksilber 4 Rhodanreste kommen. In sehr verdünnter Lösung scheint daneben etwas Trirhodanid zu existieren.

III. Die Komplexkonstante des Tetrarhodanids $2.5 \cdot 10^{21}$, welche bei Zimmertemperatur gröfser als die Komplexkonstante des Bromids gefunden wurde, nimmt mit der Temperatur ab, bei 52° werden beide Gröfsen gleich. Bei höherer Temperatur besitzt Bromion in dem Quecksilberkomplex HgR_4'' gröfsere „komplexbildende Kraft“, bei tieferer Rhodanion.

IV. Aus den Versuchen von BERSCH läfst sich angenähert das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds berechnen.

V. Die nahen Beziehungen des Brom und Rhodanions erfahren durch diese Versuche erneute Bestätigung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1904 im elektrochemischen Institut der technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt.

Dem der Wissenschaft allzufrüh entrissenen ehemaligen Leiter desselben, Herrn Prof. G. BODLÄNDER, erlaube ich mir für seinen mir jederzeit freundlichst gewährten Rat meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1] KUNSCHERT l. c.

Berlin, November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1904.

Über die Wirkung von Silicium auf Metatitansäurehydrat.

Von

G. Tammann.

Mischt man Metatitansäurehydrat (das Präparat enthielt 24 % Wasser) mit gepulvertem, kristallisiertem Silicium und erhitzt die Mischung im Porzellantiegel, so tritt, noch bevor die Temperatur der Mischung auf Rotglut gestiegen ist, ein lebhaftes Erglühen der Mischung ein.

Das Metatitansäurehydrat sowie auch das Silicium erglühen für sich allein erhitzt nicht. Beim Erhitzen des gepulverten Siliciums auf 800° war nach 10 minutenlanger Erhitzung eine Gewichtszunahme nicht zu bemerken, erst bei 1100° betrug dieselbe in 5 Minuten 3 %.

Erhitzt man die Mischung von Metatitansäurehydrat und Silicium im Probierglase, so kondensiert sich an den kälteren Teilen des Rohrs reichlich Wasser und es erfolgen bei der Temperatur der Erweichung des Glases einige Detonationen, ein Erglühen der Mischung ist aber nicht wahrzunehmen. Dafs das Erglühen der Mischung beim Erhitzen unter Luftzutritt von der Verbrennung eines Gases herührt, ist auch aus folgender Beobachtung zu schliefsen: über der Mischung sieht man zuweilen deutlich eine lichtschwache Flamme, wenn die Erhitzung im Porzellantiegel oder auf einem Stück Eisenblech vorgenommen wird.

Man kann das brennbare Gas leicht sammeln, wenn man die Mischung in einem Glasrohr, das an einem Ende geschlossen und am anderen Ende mit einem Gasableitungsrohr verbunden ist, erhitzt. Dieses Gas ist Wasserstoff. Bei der Verpuffung mit Sauerstoff verbrauchen 2 Volumina des Gases 1 Volumen Sauerstoff.

1 g Silicium mit 1 g Metatitansäurehydrat gut verrieben gaben über 100 ccm Wasserstoff. Die Menge von Wasserstoff, die sich aus der Mischung entwickelt, hängt von der Verteilung der beiden Mischungskomponenten sehr erheblich ab. Erhitzt man die Mischung im Glasrohr und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf,

verreibt darauf, nachdem die Wasserstoffentwickelung vollständig aufgehört hat, die Mischung nochmals, so entwickelt sich bei abermaligem Erhitzen noch $^1/_8$ des ursprünglich entwickelten Wasserstoffs. Erhitzt man die Mischung im offenen Probierglase, so treten, wenn dieselbe während der Erhitzung nicht geschüttelt wird, nur 2—4 Detonationen auf, schüttelt man aber das Pulver, so treten die Detonationen wieder auf. Man bemerkt deutlich, dafs die Detonationen mit der Zeit immer schwächer werden und durchs Schütteln der Mischung von neuem hervorgerufen werden können.

Nach dem Erglühen, also beim Erhitzen der Mischung an der Luft, ändert sich das Aussehen des Pulvers nur wenig, im Rohr unter Luftabschlufs erhitzt nehmen die tiefer liegenden Schichten eine schwarzviolette Färbung an, welche beim Glühen an der Luft verschwindet, indem sich die ursprünglich graue Färbung der Mischung wieder herstellt. Hierbei findet eine Gewichtszunahme bis zu 5 $^0/_0$ statt.

Übergiefst man das violettschwarze Pulver mit Salz- oder Schwefelsäurelösungen, so färben diese sich nach einiger Zeit tief violett.

Wasserfreie Titansäure (geglühtes Metatitansäurehydrat) mit gepulvertem Silicium gemischt, erglüht nicht beim Erhitzen an der Luft, entwickelt im Rohr erhitzt keinen Wasserstoff, verfärbt sich nicht und färbt auch Schwefelsäurelösung nicht.

Hieraus folgt, dafs durch Silicium bei beginnender Rotglut Metatitansäurehydrat, nicht aber wasserfreie Titansäure reduziert wird. Die Reaktion geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,TiO(OH)_2 + Si = SiO_2 + Ti_2O_3 + H_2O + H_2.$$

Die quantitative Bestätigung dieser Gleichung ist schwierig, weil in dem Reaktionspulver sich ein Teil der Stoffe der Reaktion entzieht, auch ist die Trennung von Titansäure und Kieselsäure besonders in Gegenwart von Silicium schwierig.

Bemerkenswert ist, dafs amorphes Silicium nicht die Wirkung auf Metatitansäurehydrat zeigt, welche dem kristallisierten Silicium eigentümlich ist, weder erglüht die Mischung von amorphem Silicium mit Metatitansäurehydrat beim Erhitzen an der Luft, noch verfärbt sich die Mischung unter Wasserstoffentwickelung beim Erhitzen unter Luftabschlufs.

Während Silicium lebhaft auf Metatitansäurehydrat wirkt, ist es ohne Wirkung auf die Analogen des Titansäurehydrats, nämlich Kieselsäurehydrat, Zirkonsäurehydrat und hydratische Thorerde.

Auch Titan (amorphes) wirkt beim Erhitzen auf Metatitansäurehydrat. Erhitzt man amorphes Titan für sich allein im Porzellantiegel, so bildet sich über dem Pulver eine lichtschwache Flamme, beim Erhitzen im Probierglase erfolgen Detonationen. 1 g amorphes Titan entwickelte beim Erhitzen im Glasrohr 20 ccm Wasserstoff.[1] Mit Metatitansäurehydrat gemischt gab aber 1 g amorphes Titan eine gröfsere Menge Wasserstoff nämlich 40 ccm, wobei das ursprünglich graue Pulver tief blauviolett wurde.

Ferner wirkt auch kristallisiertes Zirkonium auf Metatitansäurehydrat ein. Zirkonium, für sich allein an der Luft bei 900° erhitzt, oxydiert sich wenig, es zeigen sich nur Anlauffarben. Dagegen erglüht beim Erhitzen die Mischung von gepulvertem Zirkonium und Metatitansäurehydrat zuerst schwach und bald darauf sehr stark unter blendender Lichtemission. Die Temperatur, bei welcher das schwache Erglühen der Mischung eintritt, ist höher als bei der Silicium-Titansäuremischung, welche bei tieferer Temperatur lebhafter erglüht als die Zirkonium-Titansäuremischung beim ersten Erglühen. Glüht man die Mischung von Zirkonium und Titansäurehydrat im Glasrohr unter Luftabschlufs, so entwickelt sich wenig Gas, die Mischung wird aber bald dunkel und schliefslich schwarz, die Titansäure wird also stark reduziert, bei der Erhitzung im offenen Probierglase erfolgt eine schwache Detonation, und bald darauf erglüht das Gemisch hell.

Ähnlich wie Silicium wirkt auf Metatitansäurehydrat metallisches Wolfram; an der Luft erhitzt erglüht die Mischung beider Stoffe, im Rohr erhitzt entwickelt sie Wasserstoff. Dagegen entwickeln mit Wasserstoff reduziertes Eisen und Molybdän mit Metatitansäurehydrat erhitzt keinen Wasserstoff; an der Luft erhitzt erglühen diese Metallpulver ebenso wie beim Erhitzen in der Mischung mit Metatitansäurehydrat.

Das Metatitansäurehydrat wirkt im trocknen Zustande als Sauerstoffüberträger, indem es seinen Hydroxylsauerstoff an Silicium, Wolfram und Titan leicht unter Wasserstoffentwickelung abgibt. Der sich entwickelnde Wasserstoff entzündet sich an der Luft und in seiner Flamme erglühen die Mischungen, wobei sich das gebildete Ti_2O_3 oxydiert.

[1] Vergl. E. A. Schneider, *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 84.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1904.

Über Dichtebestimmungen mit der Pipette und das Einstellen titrimetrischer Lösungen nach dem Volumgewicht.

Von

F. W. Küster und Siegmar Münch.

Mit 1 Figur im Text.

In seinen „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" hat der eine von uns Anleitung gegeben, wie man einige wichtige titrimetrische Lösungen zuverlässig und schnell in jeder beliebigen Menge dadurch herstellen kann, daſs man eine beliebige, konzentriertere Lösung auf Grund einer einzigen Volumgewichtsbestimmung in einem bestimmten, aus der Tafel unmittelbar zu entnehmenden Grade verdünnt. In einer gemeinschaftlich mit Ph. Siedler veröffentlichten Arbeit[1] sind dann zahlreiche Belege dafür erbracht worden, daſs die so hergestellten Lösungen in der Tat als durchaus richtig bezeichnet werden dürfen, daſs es nicht möglich ist, sie auf chemischem Wege richtiger einzustellen.

Die Tafel XIII der „Rechentafeln" ist gegründet auf das Volumgewicht bei 15°, d. h. auf das Gewicht, welches 1 ccm der Lösung bei 15° aufweist, also bezogen auf Wasser von 4°, und zwar soll dies mit einer Genauigkeit von etwa einer Einheit der vierten Dezimalstelle bestimmt sein. Diese Genauigkeit entspricht z. B. bei Ausgangslösungen vom Volumgewicht 1.1 einer Genauigkeit der Einstellung von 0.1 °/₀, die für gewöhnliche Bedürfnisse mehr als genügend ist, da sie bei einer Titration mit einem Verbrauch von 20 ccm nur einer Unsicherheit von 0.02 ccm gleichkommt, d. h. die Grenze der Ablesefehler nicht überschreitet.

---

[1] *Chemiker-Ztg.* 1902, 1055.

Es haben nun dem einen von uns gegenüber mehrfach Fachgenossen gegen diese Art der Einstellung von Normallösungen Bedenken geäufsert, indem es doch wohl nicht möglich sei, mit den in den Laboratorien vorhandenen Hilfsmitteln und bei geringer Übung in der Handhabung derselben das Volumgewicht mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0.0001 zu bestimmen. Die gewöhnlichen käuflichen Senkspindeln reichen dazu allerdings nicht ohne weiteres aus, auch die wegen ihrer Bequemlichkeit so beliebten Westphalschen Wagen mit kleinem Senkkörper genügen nicht.[1] Wohl aber kann man bei sauberem Arbeiten leicht die nötige Genauigkeit erreichen, wenn man einen Senkkörper von 10 ccm und eine gewöhnliche Analysenwage anwendet, wie das in den „Rechentafeln" empfohlen ist. Derartige Senkkörper sind käuflich zu haben, man kann sie sich aber noch zuverlässiger sehr leicht selbst aus einem fingerstarken Glasstabe herstellen, an den man oben mit Schmelzglas eine kleine Platinöse anschmilzt. Man justiert den Körper sehr leicht durch Abfeilen resp. Abschleifen so, dafs er in Wasser von 4° 10 g (resp. in Wasser von 15° 9.9913 g) verliert.[2] Beim Arbeiten mit dem Senkkörper achte man auf fettfreie Flüssigkeiten und staubfreie Oberflächen. Hat die Flüssigkeit auch nur kurze Zeit unverdeckt an der Luft gestanden, so ist sie staubig, was die Feinheit der Messung stark beeinträchtigt. Man macht die Oberfläche am besten staubfrei durch Nachgiefsen von Flüssigkeit bis zum Überlaufen. Der Platinfaden sei gut platiniert[3] und tauche immer gleich weit ein. Beachtet man alles dies, so erhält man mit dem 10 ccm Körper Werte, die meist genauer sind, als für vorliegenden Zweck erforderlich, richtige Temperatur ($\pm$ 0.1°) natürlich vorausgesetzt. Als Beleg teilen wir eine Versuchsreihe mit, die Küster (K) und Siedler (S) mit dem 10 ccm Körper und Wasser verschiedener Temperatur durchführten:

(Siehe Tabelle, S. 375.)

Diese Zahlen zeigen, dafs man mit dem 10 ccm Senkkörper bei einiger Sorgfalt und ohne besondere Vorkehrungen die vierte

---

[1] In Ostwald-Luthers „Messungen", S. 145 heifst es, dafs die Mohrsche Wage „drei geltende Ziffern" ergebe, was klarer „drei geltende Dezimalen" heifsen würde. Mit Senkkörpern von 10 ccm erhält man leicht „vier geltende Dezimalen".

[2] Vergl. Ostwald-Luther „Messungen", S. 145.

[3] Siehe Kohlrausch, Praktische Physik, 8. Aufl., S. 55.

Nr.	t^0	Volumgewicht gef.	ber.	Differenz
1	13.4 (K)	0.99930	0.99936	−0.00006
2	13.5 (K)	0.99930	0.99935	−0.00005
3	14.6 (K)	0.99918	0.99919	−0.00001
4	14.8 (S)	0.99920	0.99916	+0.00004
5	15.2 (K)	0.99911	0.99910	+0.00001
6	15.5 (K)	0.99906	0.99906	±0.00000
7	15.7 (K)	0.99902	0.99902	±0.00000
8	16.65 (S)	0.99880	0.99887	−0.00007
9	16.9 (S)	0.99890	0.99883	+0.00007
10	17.7 (S)	0.99863	0.99868	−0.00005

Dezimale noch sicher richtig erhalten kann, führt man aber die Bestimmung mehrfach aus, so wird das Mittel von der Wahrheit nur um wenige Einheiten von der fünften Dezimale abweichen.[1]

Wir verglichen ferner die Werte, welche unser selbstgefertigter Senkkörper lieferte mit denen, die ein SPRENGEL-OSTWALDsches Pyknometer[2] von 53 ccm Inhalt gab. Zwei Schwefelsäuren gaben uns bei 15.0°

mit dem Senkkörper:	1.32266 und 1.18878
„ „ Pyknometer:	1.32258 „ 1.18877
Differenz:	0.00008 und 0.00001.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dafs eine einzige sorgfältige Volumgewichtsbestimmung mit dem 10 ccm Senkkörper oder mit einem gröfseren SPRENGEL-OSTWALDschen Pyknometer genügt, um eine beliebig grofse Menge einer Lösung, z. B. einer Salzsäure, in eine Lösung bestimmter Normalität überzuführen. Wir haben aber geglaubt, die Volumgewichtsbestimmung ganz auf Hilfsmittel gründen zu sollen, die dem titrierenden Chemiker noch vertrauter und mehr zur Hand sind, als Senkkörper und Pyknometer, deren kunstgerechte Handhabung vielen Fachgenossen nicht geläufig ist. Am nächstliegenden ist der Gedanke, auf die Vollpipette zurückzugreifen, denn sie ist das vollkommenste Mefsgerät der Titriermethoden. Nun ist zwar in OSTWALD-LUTHERS „Messungen“ unter

[1] KOHLRAUSCH und HALLWACHS erreichten mit der Methode durch Anwendung bestimmter Kunstgriffe bis zur 7. Dezimale richtige Werte, *Wied. Ann.* **50**, 118; **53**, 15; **56**, 185.

[2] OSTWALD LUTHER, „Messungen“, S. 142.

„Dichtebestimmung mit der Pipette" angegeben,[1] die Bestimmungen seien auf 0.001 genau. Wenn dem so wäre, so wäre allerdings die Sache hoffnungslos, aber glücklicherweise ist die Genauigkeit des Verfahrens leicht zehnmal gröfser zu erhalten, ja, wie wir zeigen werden, gelingt es, die Unsicherheit auf 0.00001 zu verringern, was weit mehr als genügend ist. Schon aus einigen Versuchen Wagners über die Genauigkeit der Messung mit Pipetten[2] kann man entnehmen, dafs bei Verwendung gröfserer Pipetten die Messung in jedem einzelnen Falle auf etwa 0.0001 richtig ist, dafs man aber den Fehler noch verkleinern kann, wenn man das Mittel mehrerer Versuche nimmt. Diese Resultate waren ohnedies jedem in sorgfältiger Titration Bewanderten geläufig. Auch uns ergab eine mit einer gewöhnlichen Handelspipette von 100 ccm ohne alle Vorsichtsmafsregeln angestellte Versuchsreihe für die Dichte von Salzsäurelösungen Zahlen, die untereinander um nicht mehr als 0.0001 abwichen. Um noch bessere Resultate zu erhalten, beachteten wir weiterhin folgendes:

1. Der ziemlich weite Hals der Pipette wurde, um den Einstellfehler zu verkleinern, bei der Marke durch Einfallenlassen tunlichst verengt.

2. Die sehr dickwandige Spitze wurde, um das daran hängenbleibende Volum zu verkleinern, feiner ausgezogen.

3. Die dünne Spitze wurde immer möglichst gleich tief, beim Füllen und Entleeren, etwa $^1/_2$ ccm weit, in die Flüssigkeit eingetaucht. Der freie Auslauf dauerte 1 Minute, 30 Sekunden nach Beendigung desselben wurde die Spitze erst von der Flüssigkeitsoberfläche bei stets senkrechter Haltung entfernt.

4. Die Pipette wurde sehr häufig mit warmer Lösung von Bichromat in Schwefelsäure gereinigt.

5. Die Zimmertemperatur wurde möglichst auf Versuchstemperatur, 18° C., erhalten.

Unsere Pipette liefs dann bei sechs aufeinander folgenden Versuchen die folgenden Wassermengen ausfliefsen, die, wie bei allen unseren Versuchen, in einem mit Glasstöpsel versehenen Erlenmeyerkölbchen ausgewogen wurden:

(S. Tabelle, S. 377.)

Die durchschnittliche Abweichung vom Mittel ist hier nur 0.043 $^0/_{00}$, eine mit der beobachteten Sorgfalt ausgeführte Dichtebe-

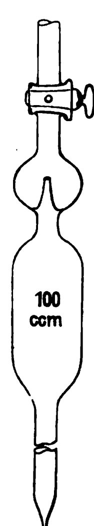
[1] S. 144.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 196 f.

Nr.	Ausgeflossen Wasser in g	Abweichungen vom Mittel in g	in ‰
1	97.3135	+0.0034	+0.034
2	97.3140	+0.0039	+0.039
3	97.3033	−0.0068	−0.068
4	97.3144	+0.0043	+0.043
5	97.3111	+0.0010	+0.010
6	97.3038	−0.0063	−0.063
	Mittel: 97.3101	0.0043	0.043

stimmung würde also auf etwa 0.00005 zuverlässig sein, Wiederholung der Messung würde ihre Zuverlässigkeit noch steigern.

Die mit einer Pipette von 100 ccm Inhalt zu erreichende Genauigkeit der Dichtebestimmung ist also auch ohne besondere Vorkehrungen mehr als genügend, um darauthin scharf richtige Lösungen für Titrierzwecke einzustellen, wir bemühten uns jedoch, wenn es für den vorliegenden Zweck auch nicht erforderlich war, die Dichtebestimmung durch die Pipette[1] noch zu vervollkommnen.



Als eine wesentliche Fehlerquelle war uns auch bei engem Pipettenhalse die Einstellung der Pipette auf die Marke erschienen. Deshalb verfertigten wir uns eine sich automatisch einstellende „Überlaufpipette" mit Glashahn, wie sie beistehend abgebildet ist.

Man befestigt diese Pipette zweckmäfsig senkrecht an einem Stativ, saugt, um besser beobachten zu können, mit Hilfe eines Gummischlauches an und hält die aufzusaugende Flüssigkeit so, dafs die Spitze der Pipette immer $^1/_2$ cm weit eintaucht. In dem Moment, wo der erste Flüssigkeitstropfen aus der oberen Spitze überfliefst, schliefst man den Glashahn und entfernt unten das Gefäfs mit der Flüssigkeit. An den Spitzen oben und unten zeigt sich dann immer der gleiche Flüssigkeitsmeniskus, so dafs die Füllung immer eine sonst nicht erreichbar gleichmäfsige ist.

[1] Es bleibt zu beachten, dafs dieses Verfahren der Dichtebestimmung durch die Pipette nur dann absolute Zahlen gibt, wenn die verglichenen Flüssigkeiten die Pipette in gleichem Grade benetzen. Die in Betracht kommenden verdünnteren wässerigen Lösungen zeigen so geringe Unterschiede in der Benetzung des Glases, dafs sie für gewöhnlich vernachlässigt werden dürfen. Vergl. J. Wagner, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 196.

Ist die Temperatur des Arbeitsraumes eine nennenswert andere als die der Flüssigkeit, welche man konstant zu erhalten wünscht, so umhüllt man die Pipette mit Ausschlufs der beiden Spitzen dick mit Watte und bringt die Pipette dadurch auf die Temperatur der Flüssigkeit, dafs man letztere mehrfach aufsaugt und wieder ausfliefsen läfst. Die Pipette mufs sehr häufig durch Aufsaugen warmer Lösung von Bichromat in Schwefelsäure entfettet werden. Da die meisten der im Laboratorium vorkommenden Lösungen, geradeso wie das gewöhnliche destillierte Wasser, Fettspuren enthalten, so beobachtet man, dafs nach wenig Messungen der Ausflufs aus der Pipette sich zu ändern beginnt, dafs aber der anfängliche Betrag durch eine neue Spülung mit Bichromat sofort wieder erscheint. Wir reinigten deshalb schliefslich bei unseren Messungen grundsätzlich die Pipette nach je vier Messungen.

Ganz fettfreies Wasser erhält man durch sorgfältige Destillation unter Zusatz von Permanganat und etwas Schwefelsäure. Destilliergefäfs, Kühler und Vorlage sind zuvor durch Spülen mit heifser Lösung von Bichromat und Schwefelsäure zu reinigen. Das Spülen mit Alkohol und Äther, das man in der Literatur so oft empfohlen findet, ist unbedingt zu verwerfen. Wasser, das mit so behandelten Glaswänden in Berührung kommt, benetzt nie normal. Zum Spülen darf man nur fettfreies Wasser verwenden. Kühler und Vorlage spült man sehr zweckmäfsig dadurch, dafs man die Destillation anfangs ohne Kühlung gehen läfst, man bläst so mit fettfreiem Dampf aus.

Wenn man nun mit der Überlaufpipette unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmafsregeln arbeitet, so erhält man überraschend gleichmäfsigen Auslauf, wie die folgenden drei Reihen von je vier Einzelversuchen mit Wasser bei 18.0° zeigen:

(S. Tabelle, S. 379.)

Die gröfste überhaupt beobachtete Abweichung vom Mittel beträgt nur 0.0026 g oder 0.026 $^0/_{00}$, die Durchschnittsabweichung vom allgemeinen Mittel sogar nur 0.008 $^0/_{00}$.

Die Mittelwerte der drei einzelnen Versuchsreihen sind 99.7712; 99.7709 und 99.7719 g. Sie weichen also vom allgemeinen Mittel nur um 0.0002; 0.0005 und 0.0005 g ab. Man darf demnach erwarten, dafs das Mittel von vier Versuchen von der richtigen Zahl um nicht mehr als 0.005 $^0/_{00}$ abweicht. Eine so ausgeführte Dichte-

Nr.	Ausgeflossen Wasser in g	Abweichungen vom Mittel in g	in $^0/_{00}$
1	99.7708	−0.0006	0.006
2	99.7706	−0.0008	0.008
3	99.7715	+0.0001	0.001
4	99.7730	+0.0016	0.016
5	99.7700	−0.0014	0.014
6	99.7710	−0.0004	0.004
7	99.7709	−0.0005	0.005
8	99.7718	+0.0004	0.004
9	99.7705	−0.0009	0.009
10	99.7720	+0.0006	0.006
11	99.7712	−0.0002	0.002
12	99.7740	+0.0026	0.026
	Mittel: 99.7714	0.0008	0.008

bestimmung wäre hiernach auf 0.000005 genau.[1] Will man diese Genauigkeit erreichen, so mufs die Versuchstemperatur von 18^0 genau innegehalten werden, da 1 Zentigrad die Dichte in der 6. Dezimale schon um etwa zwei Einheiten beeinflufst. Für die Praxis der Einstellung von Titrierflüssigkeiten genügt es aber vollauf, die Temperatur auf etwa einen Dezigrad konstant zu halten.

Die in den „Rechentafeln für Chemiker“ gegebene Anleitung zur Herstellung von Lösungen für titrimetrische Zwecke ist, wie oben schon erwähnt, bisher auf das Volumgewicht der Lösungen gegründet, d. h. auf das Gewicht des ccm der Lösungen, also bezogen auf Wasser von 4^0, was auch ganz zweckmäfsig ist, wenn man die Dichte der Lösungen, wie dort angenommen, mit dem 10 ccm Senkkörper bestimmt; denn dieser Senkkörper ist leicht genau richtig herzustellen. Viel schwieriger ist es, Pipetten von 100 (oder 50) ccm ebenso richtig zu machen, bei Überlaufpipetten ist eine entsprechend genaue Justierung wohl ganz unmöglich. Es ist deshalb viel ratsamer, eine Pipette von ungefähr 100 ccm als Überlaufpipette herzurichten und durch einige Versuche genau zu ermitteln, wie viel Wasser von 18.0^0 sie auslaufen läfst, wobei für die Praxis die auch durch den ganz Ungeübten sofort zu erreichende Genauigkeit von 0.005 g = 0.05 $^0/_{00}$ mehr als genügt. Divi-

[1] Gleiche Benetzung der Pipette vorausgesetzt, was aber nur zu beachten ist, wenn man die wirkliche Dichte zu bestimmen wünscht, was für vorliegenden Zwecke nicht erforderlich ist. (Vergl. weiter oben.)

diert man nun mit dieser ein für alle mal feststehenden Zahl — die für unsere Pipette 99.7714 war — in das Gewicht einer Lösung, welche die Pipette bei der gleichen Temperatur auslaufen läfst, so hat man die Dichte dieser Lösung bezogen auf Wasser gleicher Temperatur mit einer Genauigkeit von mindestens 0.0001, was vollauf genügt, um daraufhin beliebige Mengen der Lösung durch Verdünnen auf eine ganz bestimmte Normalität zu bringen.

Es ist nun für den titrierenden Chemiker ohne Zweifel näherliegend und bequemer, das spezifische Gewicht einer Salzsäure mit Hilfe der Pipette in geschilderter Weise auf Wasser gleicher Temperatur zu beziehen, als auf eine andere Weise, z. B. mit Hilfe des Senkkörpers oder des Pyknometers, das wahre Volumgewicht zu bestimmen.

Die Gewichtsverhältniszahl der Säuremenge und der Wassermenge, welche bei gleicher Temperatur aus der Pipette ausfliefsen, ist nun aber nicht genau das wahre Volumgewicht der Säure, deshalb kann die auf letzteres bezogene Verdünnungstabelle der „chemischen Rechentafeln“ (S. 46) auch nicht ohne weiteres benutzt werden, um aus dieser Gewichtsverhältniszahl zu entnehmen, wie die Säure zu verdünnen ist, um sie normal, zehntelnormal usw. zu machen.

Wenn auch die Fehler, die man bei Aufserachtlassung dieses Umstandes macht, nur zehntel Prozente betragen, also für gewöhnliche Zwecke unbeachtet bleiben können, so haben wir doch für genaueste Einstellungen eine neue Tabelle ausgearbeitet, die lediglich auf die Gewichtsmengen gegründet ist, welche unsere Überlaufpipette von verschiedenen Salzsäuren bei 18° auslaufen liefs.

Diese Tabelle folgt hier:

(S. Tabelle, S. 381.)

In der ersten Spalte der nachstehenden Tabelle stehen die spezifischen Gewichte der Säuren von 1.0500 bis 1.1400, wie sie sich ergeben durch Vergleich der Säure- und Wassergewichte, welche bei 18° aus derselben Pipette ausfliefsen. In der zweiten Spalte stehen die ccm, welche von der fraglichen Säure abzumessen und auf 1000 ccm aufzufüllen sind, um die Säure genau normal zu machen. In der dritten Spalte sind zur bequemeren Interpolation die fünfzigsten Teile der Differenzen der abzumessenden ccm aufgeführt, d. h. also die ccm, welche für jedes Ansteigen des spezifischen Gewichtes um 0.0001 von der ccm Zahl der Tabelle zu subtrahieren

Verdünnungstabelle für Salzsäuren vom spez. Gewicht 1.0500 bis 1.1400.

Spez. Gew. 18°	ccm abzumessen	Differenz mal $^1/_{50}$	log
1.0500	343.3	0.64	8062
1.0550	311.3	0.54	7324
1.0600	284.3	0.46	6628
1.0650	261.3	0.398	5999
1.0700	241.4	0.344	5366
1.0750	224.2	0.296	4713
1.0800	209.4	0.260	4150
1.0850	196.4	0.230	3617
1.0900	184.9	0.206	3139
1.0950	174.6	0.184	2648
1.1000	165.4	0.165	2175
1.1050	157.15	0.150	1761
1.1100	149.65	0.138	1399
1.1150	142.75	0.126	1004
1.1200	136.45	0.116	0645
1.1250	130.65	0.109	0374
1.1300	125.20	0.103	0128
1.1350	120.05	0.098	9912
1.1400	115.15		

sind. Die Logarithmen dieser Differenzenteile stehen in der vierten Spalte.

Beispiel: Unsere Pipette mit dem „Wasserwert“ 99.7714 g (d. h. die Pipette läſst bei 18° 99.7714 g Wasser ausflieſsen) läſst von einer gegebenen Salzsäure bei 18° 110.1177 g ausflieſsen, also ist das spezifische Gewicht der Säure 110.1177 : 99.7714 = 1.10370. Um nun diese Säure normal zu machen, sind nach der Tabelle

$$165.4 - 37 \cdot 0.165 = 159.3 \text{ ccm}$$

auf 1000 ccm zu verdünnen.

Für die Abmessung dieser 159.3 ccm verwendet man die Pipetten zu 100 und zu 50 ccm und die Meſspipette von 0 bis 10 ccm.

In der vorstehend mitgeteilten Tabelle sind nur Salzsäuren vom spezifischen Gewicht 1.05 bis 1.14 (mit 10 bis 28 % HCl) berücksichtigt worden, weil es nicht zweckmäſsig ist, von verdünnteren oder konzentrierteren Säuren auszugehen. Die letzteren sind unangenehm und schwierig zu behandeln, weil sie ja an der Luft rauchen, Chlorwasserstoff entweichen lassen. Zudem ist der Wärmeausdehnungskoeffizient konzentrierter Salzsäuren um das vielfache

grösser, als der des Wassers, so daſs Temperaturfehler hier viel mehr ins Gewicht fallen. Bei den sehr stark verdünnten Säuren aber fällt wieder ein Fehler in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes viel mehr ins Gewicht, als bei den konzentrierteren; denn wie man aus der Tabelle ersieht, beträgt für die Säure vom spezifischen Gewicht 1.0500 die Korrektur für 0.0001 Einheiten das spezifische Gewicht 0.64 ccm auf 343.3 ccm oder fast 0.2 %, bei der Säure vom spezifischen Gewicht 1.1400 beträgt diese Korrektur aber nur 0.08 %. Es ist deshalb zweckmäſsig, von Säuren mittlerer Konzentration auszugehen, d. h. die konzentrierte Säure des Handels vor der Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit etwa 2 Teilen Wasser zu verdünnen.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daſs die Einstellung von Normallösungen nach dem Volumgewichte von ganz besonderem Vorteile da ist, wo, wie in groſsen Laboratorien und gewissen technischen Betrieben, groſse Mengen titrimetrischer Lösungen gebraucht werden. Man wird da z. B. von einem ganzen Ballon (50 l) Salzsäure ausgehen, die man auf das spezifische Gewicht von etwa 1.1 gebracht hat. Hat man dann das spezifische Gewicht dieser Säure erst einmal sorgfältig ermittelt, so kann man stets nach Bedarf durch eine nur wenige Minuten in Anspruch nehmende Verdünnung beliebige Mengen Normalsäure herstellen. Im ganzen liefert der Ballon etwa 300 Liter Normalsäure.

Wir stellen zum Schluſs die Resultate vorstehender Arbeit nochmals kurz zusammen:

1. Die Bestimmung des Volumgewichtes einer wässerigen Lösung mit Hilfe eines Senkkörpers von 10 ccm ergibt auch ohne besondere Vorsichtsmaſsregeln und bei einmaliger Ausführung der Bestimmung eine Genauigkeit von wenigstens $\pm$ 0.0001.

2. Dieselbe Genauigkeit läſst sich erreichen durch Vergleich der Gewichte, welche eine gewöhnliche Handelspipette von 100 ccm bei einer bestimmten Temperatur (z. B. bei 18°) einerseits von Wasser, andererseits von der Lösung ausflieſsen läſst.

3. Die Genauigkeit der Volummessung mit der 100 ccm-Pipette läſst sich bis auf $\pm$ 0.00005 oder 0.05 ‰ steigern, wenn man den Pipettenhals recht eng wählt und gewisse Vorsichtsmaſsregeln beachtet.

4. Bei Benutzung einer sich automatisch einstellenden Überlaufpipette von 100 ccm und sorgfältiger Arbeit ist die einzelne Volummessung durchschnittlich auf $\pm$ 0.00001 oder auf 0.01 $^0/_{00}$ sicher.

5. Dichtebestimmungen mit der Pipette genügen vollständig als Grundlage für die Herstellung zuverlässiger Normallösungen.

6. Es wurde eine Tabelle mitgeteilt, um Salzsäuren auf Grund von Dichtebestimmungen mit der Pipette durch Verdünnen normal (resp. $^1/_{10}$ n. usw.) zu machen.

Clausthal i. Harz, Dezember 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1904.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure.

Zweite Mitteilung:[1]

Untersuchungen über das Schwefelselen.

Von

A. Gutbier und J. Lohmann.

Einleitung.

Es ist bisher noch nicht sicher nachgewiesen worden, ob diejenigen Produkte, welche man bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure oder von Selenwasserstoff auf schweflige Säure erhält und welche aus Selen und Schwefel bestehen, als „chemische Verbindungen" oder als „Gemenge" der beiden Elemente aufzufassen sind, während es wohl durch die Untersuchungen von Bettendorf und vom Rath,[2] W. Muthmann,[3] Kuntze[4] und Ringer[5] zur Genüge gezeigt worden ist, daſs man durch Zusammenschmelzen von Selen und Schwefel und durch Behandeln der Schmelzen mit Schwefelkohlenstoff niemals zu „chemischen Verbindungen", sondern immer nur zu „isomorphen Mischkristallen" gelangen kann.[6]

Aus der einschlägigen Literatur ist kurz folgendes zu erwähnen.

Der erste Forscher, welcher sich mit den uns hier interessierenden Produkten beschäftigt hat, ist Berzelius;[7] er erhielt durch

---

[1] Erste Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **42**, 325.

[2] *Ann. Phys.* **139**, 329.

[3] *Zeitschr. f. Kristallographie* **17**, 357.

[4] Inauguraldissertation.

[5] *Z. anorg. Chem.* **32**, 183.

[6] Entgegengesetzter Ansicht ist nur Rathke, *Ann. Chem.* **152**, 188; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1885, 1212 und **1903**, 594.

[7] Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., II. Bd., S. 214.

Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die wässerige Lösung von seleniger Säure einen pomeranzengelb gefärbten Niederschlag, welcher sich nur schwer zu Boden setzte und bei dem Erhitzen der Flüssigkeit eine feuerrote Färbung annahm; BERZELIUS faſste dieses letztere Produkt als Selendisulfid auf und erteilte ihm demgemäſs die Formel SeS_2 zu.

H. ROSE,[1] welcher sich ebenfalls mit dem auf solchem Wege gewonnenen Niederschlage beschäftigt hat, teilte die Auffassung von BERZELIUS nicht; er nahm vielmehr an, daſs unter den genannten Bedingungen keine „chemische Verbindung" gebildet werde, sondern daſs das Produkt eine „Mischung" von Selen und Schwefel darstelle.[2]

RATHKE[3] hält aber die Niederschläge für „chemische Verbindungen" und zwar aus dem Grunde, weil sie nach dem Trocknen bedeutend leichter löslich in Schwefelkohlenstoff sind, als reines Selen selbst, welches sich nach den Untersuchungen von BETTENDORF und VOM RATH[4] in Schwefelkohlenstoff nur im Verhältnisse von 0.8 : 1000 löst; den verschieden groſs gefundenen Schwefelgehalt deutete RATHKE dahin, daſs Gemenge von mehreren Schwefelverbindungen des Selens mit freiem Schwefel und mit freiem Selen vorlägen.

Auch VONGERICHTEN[5] hat sich dieser Ansicht angeschlossen, nachdem er bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von seleniger Säure einen Niederschlag erhalten hatte, dem der Analyse nach die Formel SeS_2 zuerteilt werden muſste.

Als DITTÉ[6] in eine stark verdünnte wässerige Lösung von seleniger Säure bei einer Temperatur von 0° bis 5° Schwefelwasserstoff einleitete, gewann er einen zitronengelb gefärbten Niederschlag, welcher

---

[1] *Ann. Phys.* **107**, 186 und **113**, 472.

[2] Der von H. ROSE trotzdem gemachte Vorschlag, den durch Schwefelwasserstoff aus den Lösungen der selenigen Säure gefällten Niederschlag als solchen zur quantitativen Bestimmung des Selens zu verwenden, erscheint uns nicht empfehlenswert, da einerseits das schwer absitzende Produkt sehr schlecht zu filtrieren ist, da andererseits immer mehr Schwefel, als der Formel SeS_2 entspricht, mit ausfällt, wenn die Lösung der selenigen Säure mit Mineralsäuren verunreinigt ist, und da schlieſslich der Niederschlag von diesem überschüssigen Schwefel auf keine Weise ohne Zersetzung der Produkte befreit werden kann.

[3] l. c.

[4] l. c.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 26.

[6] *Compt. rend.* **73**, 625 u. 660.

nach dem Trocknen an Schwefelkohlenstoff Schwefel abgab, während sich gleichzeitig orangerot gefärbte kristallinische Blättchen bildeten, welche der Analyse nach eine „Verbindung" von einem Atom Selen mit einem Atom Schwefel, also SeS, darstellten.

In der Folgezeit haben noch Divers und Shimidzu,[1] sowie Rathke[2] auch die Einwirkung von Selenwasserstoff auf schweflige Säure studiert, wobei Divers und Shimidzu als einzig existierende „chemische Verbindung" das von Ditte beschriebene Produkt SeS ansprachen, während Rathke zu der Meinung geführt wurde, daſs vielleicht die beiden Elemente Selen und Schwefel sich nach stetig wechselnden Verhältnissen zu „chemischen Verbindungen" vereinigen können.

Wir haben uns im S.-S. 1903 und W.-S. 1903/04 mit den bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure entstehenden Produkten eingehend beschäftigt und wollen an dieser Stelle über die von uns erhaltenen Resultate kurz berichten.[3]

Theoretischer Teil.

Aus den kurzen, einleitenden Worten ist zu entnehmen, daſs man noch keine sicheren Anhaltspunkte dafür besitzt, ob die bei der chemischen Einwirkung von Selen- und Schwefelverbindungen aufeinander entstehenden Produkte chemische Verbindungen sind oder nicht.

Wir haben, wie wir bereits mitteilen konnten,[4] zunächst gefunden, daſs die Rotfärbung des bei der Reaktion zwischen seleniger Säure und Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung entstehenden, kanariengelb gefärbten Niederschlages nicht allein durch Erhitzen bedingt sein kann, sondern daſs auch Licht, Druck und Zeit die gleiche Veränderung hervorzurufen imstande sind; auſserdem konnten wir konstatieren, daſs merkwürdigerweise ein durch Zeit orangerot gefärbtes Produkt weder durch Belichtung, noch auch durch Erhöhung der Temperatur in die feuerrote Modifikation übergeführt werden konnte.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1885, 1212.

[2] l. c.

[3] Vergl. die Inauguraldissertation meines Herrn Mitarbeiters. Erlangen, Junge u. Sohn, 1904. A. Gutbier.

[4] *Z. anorg. Chem.* 42, 325.

Vongerichten[1] hat sich bereits über diese merkwürdige Farbenveränderung des Niederschlages ausgesprochen und dieselbe dahin erklärt, dafs die nach der Gleichung

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = SeS_2 + 3H_2O$$

entstehende chemische Verbindung SeS_2 äufserst labiler Natur sei und sich, wie das Selendioxyd oder auch wie die wässerige Lösung der selenigen Säure, an der Luft zersetze und somit durch Abscheidung von rotem Selen eine rote Farbe annehme; die von H. Rose[2] konstatierte Unlöslichkeit des Schwefelselens in Ammoniak — tatsächlich tritt bei dem Kochen mit Ammoniak nur eine Schwarzfärbung des Produktes ein — erklärte Vongerichten damit, dafs das bei der Selbstzersetzung des Selendisulfids gebildete amorphe Selen vom Ammoniak eben nicht aufgenommen werden könnte.

Wenn es auch nicht zu leugnen ist, dafs eine Reihe von anderen Tatsachen für eine grofse Zersetzlichkeit vieler Selenverbindungen sprechen, so kann aber das Verhalten der uns hier interessierenden Produkte nach unseren Untersuchungen nicht mit einer solchen Auffassung in Einklang gebracht werden.

Angenommen, diese ältere Ansicht entspräche den Tatsachen, d. h. die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure würde sich nach der Gleichung

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = SeS_2 + 3H_2O$$

vollziehen und die chemische Verbindung SeS_2 würde sich dann nach der Gleichung

$$SeS_2 = Se + S_2$$

zum Teil zersetzen, so könnte wohl die Rotfärbung des Niederschlages durch Licht, Zeit und Wärme damit erklärt werden; niemals aber würde die Tatsache gedeutet werden können, dafs bei sorgfältigem Licht- und Luftabschlufs und bei Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung ebenfalls rotgefärbte Produkte erhalten werden, die nicht im geringsten der Formel SeS_2 entsprechen, sondern bedeutend mehr Schwefel enthalten.

So gewannen wir bei Abschlufs von atmosphärischer Luft, sowie bei Vermeidung von Belichtung, von Wärmezufuhr und bei

[1] l. c.
[2] l. c.

kürzester Dauer der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Lösungen der selenigen Säure ein hellorangerot gefärbtes Präparat mit 58.1 °/₀ Se und 41.8 °/₀ S, und bei dem unter ebenfalls gleichen Bedingungen, aber unter Druck erfolgtem Einleiten von Schwefelwasserstoff ein Präparat, welches ebenfalls hellorangerot gefärbt war und 17.63 °/₀ Se und 82.27 °/₀ S enthielt, während sich für SeS_2 55.23 °/₀ Se und 44.77 °/₀ S berechnen lassen.

Somit müfste man dann annehmen, dafs dasjenige Gas, welches die Bildung der „chemischen Verbindung" bewirkt, gleichzeitig die Zersetzung derselben hervorruft.

Weiter zeigten die Resultate unserer Untersuchungen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen der selenigen Säure in Wasser und auch in verdünnter Salzsäure stets ein Produkt niedergeschlagen wird, welches nach dem Erhitzen rotgefärbt ist und der Formel SeS_2 entspricht; bei höherer Temperatur — z. B. wenn man direkt bei 100° arbeitet — wird ein an Selen reicheres Produkt gewonnen und bei niederer Temperatur — z. B. 0—5° — wird mehr Schwefel als Selen abgeschieden.

Diese Befunde deuten aber unbedingt darauf hin, dafs die Niederschläge nicht als chemische Verbindungen aufgefafst werden können, sondern dafs die Prozesse so verlaufen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur — 17 bis 20° — Schwefelwasserstoff gegen selenige Säure nur reduzierende Eigenschaften besitzt und dafs daher in diesem Falle die Reaktion nach der Gleichung

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = Se + S_2 + 3H_2O$$

verlaufen mufs.

Hieraus erklärt sich, warum bei höherer Temperatur die Niederschläge mehr Selen enthalten, als dem Verhältnisse Se : 2S entspricht; denn hierbei findet, wie schon Divers und Shimidzu[1] gefunden haben, eine Reaktion zwischen dem ausgeschiedenen Schwefel und der atmosphärischen Luft statt, indem sich nach der Gleichung

$$2S + 3O_2 = 2SO_3$$

Schwefelsäure bildet, welche man direkt nachweisen kann.

Und auch die Tatsache, dafs bei niederer Temperatur mehr Schwefel als Selen gefällt wird, findet ihre Deutung: unter diesen Bedingungen kann die selenige Säure eben als Säure fungieren, d. h. nach den Gleichungen

[1] l. c.

$$H_2SeO_3 = H^{\cdot} + HSeO_3'$$

und

$$HSeO_3' = H^{\cdot} + SeO_3''$$

Wasserstoffionen abspalten, welche die Bildung von Schwefel verursachen, wie das z. B. auch durch Salpetersäure bewirkt wird.

Die Tatsache, dafs das Schwefelselen, wie wir die Produkte fernerhin bezeichnen wollen, in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff leichter löslich ist, als das elementare rote Selen, könnte allerdings für die Existenz einer „chemischen Verbindung" sprechen, aber dann müfste man doch wenigstens aus solchen Lösungen Kristalle von gleicher Zusammensetzung erhalten.

Das ist aber gerade nicht der Fall: fraktionierte Kristallisation derartiger Lösungen lieferten uns Kristalle von verschiedener Färbung, verschiedener Kristallform und verschiedener Zusammensetzung.

Durch systematische Extraktion mit Benzol und Schwefelkohlenstoff konnten wir dem rotgefärbten Schwefelselen die gesamte Menge des Schwefels — naturgemäfs geht hierbei auch etwas Selen mit in Lösung — bis auf 1.67 % bezw. 2.44 % Schwefel entziehen, und ferner konnten wir beobachten, dafs aufser Ammoniak auch Schwefelammonium, Natrium- und Kaliumsulfid nur den Schwefel der Produkte leicht herauslösen, das Selen aber schon nach kurzer Zeit wieder ausscheiden, wie dies Kalilauge allein ebenfalls tut.[1]

Aus den letztgenannten Gründen ist es uns auch nicht möglich gewesen, sulfoselenigsaure Salze darstellen zu können.

Wir sind aus allen diesen Gründen zu der Annahme geführt worden, dafs hier dieselben Verhältnisse vorliegen, wie sie von A. Gutbier und F. Flury[2] bei der Untersuchung über Tellurschwefel ausführlich klargelegt worden sind; darnach kann Schwefelwasserstoff nur reduzierend wirken, bei verschiedenen Temperaturen natürlich in verschiedener Weise, aber chemische Verbindungen werden bei derartigen Prozessen nicht gewonnen.

---

[1] Löst man nämlich Schwefelselen in Kalilauge, so erhält man eine braungefärbte Lösung, deren Farbe nach Verlauf einiger Tage heller, ja sogar wasserklar wird, während sich am Boden des Gefäfses schwarzgefärbtes Selen abscheidet; für die Brauchbarkeit derartiger Gemische zu den späteren zu beschreibenden Analysenmethoden ist dies ohne Bedeutung, da das Selen sich in Bromsalzsäure leicht löst.

[2] *Z. anorg. Chem.* 32, 272.

Die von DITTÉ[1] erhaltene chemische Verbindung SeS haben wir nicht isolieren können; wenn wir auch nicht bezweifeln wollen, dafs dieser Forscher zufällig Kristalle von dieser Zusammensetzung gewonnen hat, so können wir aber doch nicht annehmen, dafs unter den gegebenen Verhältnissen eine derartige „Verbindung" sicher und immer entstehen dürfte, denn wir haben nicht einmal Kristalle erhalten können.

Schliefslich haben wir auch noch den sofort entstehenden, kanariengelb gefärbten Niederschlag, der in der wässerigen Lösung lange Zeit suspendiert bleibt und nach allem, was wir darüber sagen können, das flüssige Hydrosol von Schwefelselen darstellt, etwas näher untersucht, da doch vielleicht in ihm die gesuchte „chemische Verbindung" enthalten sein konnte.

Aber auch dieses Produkt kann keine „chemische Verbindung" sein, denn wir konnten ihm, als wir es in wässeriger Suspension mit Schwefelkohlenstoff andauernd schüttelten, die gesamte Menge des Schwefels und nur wenig Selen entziehen.

Sonach müssen wir annehmen, dafs unter keiner der genannten Bedingungen eine chemische Verbindung von Schwefel und Selen entsteht, sondern dafs hier die gleichen Verhältnisse obwalten wie bei dem Tellur, d. h. dafs immer nur Gemische abgeschieden werden, und Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel wirken kann.

Experimenteller Teil.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen haben wir uns eines äufserst reinen Präparates von seleniger Säure bedient, welches wir nach den Angaben, die wir in Gemeinschaft mit Herrn G. METZNER bereits gemacht haben,[2] dargestellt hatten; wir möchten nicht versäumen besonders zu betonen, dafs das Präparat absolut frei von irgendwelchen Verunreinigungen war und eine prachtvolle weifse Farbe besafs.

Ehe wir nun aber auf die Beschreibung unserer eigenen Versuche eingehen, müssen wir einen kurzen Blick auf

die analytischen Methoden

werfen, um so mehr, als es uns Dank der liebenswürdigen Unterstützung der Herren F. FLURY und KOLLER gelungen ist, eine neue

[1] l. c.

[2] *Z. anorg. Chem.* **41**, 291.

Methode zur quantitativen Trennung von Selen und Schwefel auszuarbeiten.

Soweit die Forscher, welche bisher Schwefelselenprodukte analysiert haben, überhaupt den von ihnen benützten Analysengang beschreiben, haben sie, abgesehen von RATHKE, immer entweder nur das Selen oder den Schwefel quantitativ bestimmt, was auch nicht zu verwundern ist, da ja die zur Abscheidung des Selens verwandte schweflige Säure eine Bestimmung des Schwefelgehaltes eo ipso unmöglich machte.

Wir haben die einzelnen zur Verwendung vorgeschlagenen Methoden einer Prüfung unterzogen, und können über die Resultate dieser analytischen Untersuchung wie folgt berichten:

1. Königswasser, welches von BETTENDORF und VOM RATH[1] zur Aufschliefsung der Schwefelselenprodukte empfohlen wurde, löst bei gewöhnlicher Temperatur nur einen geringen Teil der Präparate auf, während bei Siedetemperatur und namentlich durch mehrfache Zugabe von Salpetersäure und Salzsäure schliefslich die gesamte Menge der Produkte zur Lösung gebracht werden kann. Da aber das frischgefällte Selen in Salpetersäure aufserordentlich leicht löslich ist, so mufs diese Säure durch Abdampfen mit Salzsäure entfernt werden.

Die auf diese Weise ausgeführten Analysen, bei welchen wir als Reduktionsmittel Hydrazinchlorhydrat[2] verwandten, ergaben uns aber sehr wenig gute Resultate, z. B. von ein und derselben Substanz folgende Zahlen:

1.	0.1419 g Substanz: 0.0761 g Se	= 53.62 % Se
2.	0.1419 g Substanz: 0.4464 g $BaSO_4$	= 43.12 % S
		96.74 %
3.	0.2066 g Substanz: 0.1006 g Se	= 48.69 % Se.

Statt der erwarteten 100 % erhielten wir also nur 96.74 % und der Selengehalt zwischen den einzelnen Bestimmungen — das Produkt ergab unter Anwendung der von RATHKE[3] gegebenen Vorschrift tadellos übereinstimmende Zahlen — betrug sogar 4.93 %.

Die Fehler, mit welcher diese Methode behaftet ist, sind

[1] l. c.
[2] A. GUTBIER, G. METZNER und J. LOHMANN, l. c.
[3] l. c.

bereits von RATHKE[1] aufgedeckt worden: das Selendioxyd wird durch Salzsäure in Selenchlorid übergeführt, und dieses ist mit den entweichenden Dämpfen der Chlorwasserstoffsäure flüchtig.

Tatsächlich haben wir auch bei einer Analyse, welche in einem Erlenmeyerkolben ausgeführt wurde, während des Abdampfens der Lösung am Halse des Kölbchens einen firnifsartigen Beschlag von Selen bemerken können, und aufserdem ergaben die folgenden Analysen, welche wir zur Kontrolle ausführten und bei denen ein tadellos reines — aus unserem reinsten Selendioxyd bereitetes — Präparat von Selen in Königswasser gelöst und nach dem Verjagen der Salpetersäure mittels Hydrazinchlorhydrat reduziert wurde, folgende schlecht stimmende Resultate, durch welche die Angaben RATHKES[2] nur bestätigt werden können:

1. 0.3792 g Selen: 0.3259 g Se = 85.94 % Se
2. 0.4450 g Selen: 0.3427 g Se = 77.01 % Se
3. 0.1250 g Selen: 0.1125 g Se = 90.00 % Se
4. 0.2050 g Selen: 0.1770 g Se = 86.34 % Se
5. 0.5400 g Selen: 0.4969 g Se = 92.00 % Se.

2. RATHKE[3] umging diese unangenehme Fehlerquelle dadurch, dafs er Schwefelselen in einer konzentrierten Lösung von Cyankalium auflöste; aus einer solchen Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure langsam, aber quantitativ Selen ausgefällt. Nachdem das schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Filtrat mit einem Überschusse von Alkali versetzt und das so gebildete Schwefelcyankalium durch Einleiten von Chlor zu Schwefelsäure oxydiert worden ist, kann der Schwefelgehalt des Präparates leicht durch die Wägung des abgeschiedenen Baryumsulfats bestimmt werden.

Zu bemerken ist, dafs diese Bestimmungsmethode trotz des schwachen Geruches nach Schwefelwasserstoff, welchen das Filtrat besitzt, sowohl RATHKE wie auch dem einen von uns so gute Resultate geliefert hat, dafs wir uns mit einer Nachprüfung nicht zu beschäftigen brauchten.

3. In jüngster Zeit hat RINGER[4] als Oxydationsmittel für das Schwefelselen Brom empfohlen und vorgeschlagen, dafs man die zu analysierende Substanz zunächst mit etwas Brom übergiefsen, das

[1] l. c.
[2] l. c.
[3] l. c.
[4] l. c.

Reaktionsgemisch dann mit Wasser versetzen und die so erhaltene klare, durch überschüssiges Brom braungefärbte Lösung nach dem Erwärmen durch schweflige Säure unter Zusatz von Salzsäure reduzieren solle.

Uns ist ein derartiger Aufschlufs bei unseren vielen Versuchen nur einmal, und zwar unter ganz besonderen Vorsichtsmafsregeln, gelungen.

Bei mehreren Versuchen, während welcher wir den Aufschlufs im Erlenmeyerkolben zu bewirken gedachten, erfolgte selbst beim Kochen nur selten eine glatte Lösung; meist blieb am Boden des Gefäfses eine geringe Menge des geschmolzenen Produktes zurück.

Wir erhielten u. a. von ein und demselben Präparate folgende Resultate, nachdem das Produkt endlich durch mehrstündiges Erwärmen zur Lösung gebracht worden war:

1. 0.2409 g Substanz: 0.1248 g Se = 51.81 % Se
2. 0.2409 g Substanz: 0.7494 g $BaSO_4$ = 42.71 % S

94.52 %

3. 0.1783 g Substanz: 0.1001 g Se = 56.14 % Se
4. 0.1783 g Substanz: 0.5455 g $BaSO_4$ = 42.00 % S

98.14 %

Es zeigte sich also auch hier wieder, dafs durch Kochen des Reaktionsgemisches bedeutende Mengen von Selen verloren gegangen waren.

Die einzige einigermafsen brauchbare Analyse konnten wir — wie gesagt aber nur in einem Falle — dadurch erreichen, dafs wir zum Aufschlufs der Substanz ein 40 cm langes Reagenzrohr benutzten; auf das an dem Boden befindliche Schwefelselen wurde Brom aufgegossen und nach einiger Zeit wurde das Glas zur Hälfte mit Wasser angefüllt, so dafs das Glas, ohne dafs man einen Verlust an Substanz hätte befürchten müssen, geschüttelt werden konnte. Tatsächlich erreichten wir nach 15 maligem Dekantieren im Verlaufe von vier Tagen glatte Lösung, und die Analyse ergab uns unter Anwendung von Hydrazinchlorhydrat folgendes Resultat:

1. 0.1565 g Substanz: 0.0873 g Se = 55.72 % Se
2. 0.1565 g Substanz: 0.4906 g $BaSO_4$ = 43.04 % S

98.76 %

Bei der Wiederholung dieses Versuches konnte aber eine glatte Lösung nicht wieder erzielt werden.

4. Versuche, Bromsalzsäure, rauchende Salpetersäure, Schwefelsäure usw. zum Aufschlufs der Präparate anzuwenden, ergaben durchweg ungünstige Resultate, und auch unter Anwendung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure konnten wir glatte Lösungen nicht erzielen.[1]

Nachdem wir somit bei der Anwendung von Säuren nur schlechte Erfahrungen gemacht hatten, versuchten wir die Produkte in Alkali zu lösen und in einer derartigen Lösung zu oxydieren.

Kalilauge und Natronlauge lösen die durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen der selenigen Säure gefällten Niederschläge im Gegensatze zu Ammoniak, welches die Produkte zersetzt, mit brauner Farbe auf; derartige Lösungen werden durch Hydroperoxyd zwar glatt oxydiert, aber die Oxydation geht bis zur Bildung von Selensäure, welche bekanntlich durch Hydrazinsalze nicht direkt reduziert werden kann.

Um die Bildung der Selensäure zu verhindern, versuchten wir Bromsalzsäure zur Oxydation zu benutzen und erhielten hierbei so gute Resultate, dafs wir die folgende Methode, bei deren Ausarbeitung wir uns der ausgezeichneten Unterstützung der Herren F. Fluby und Koller zu erfreuen hatten, verwenden konnten:

Die abgewogene Analysensubstanz wird in einem ca. 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, welcher mit einem durchbohrten Uhrglase, durch dessen Bohrung ein kleiner Trichter reicht, bedeckt ist, mit einer geringen Menge stark konzentrierter Kalilauge übergossen, dann wird auf dem Wasserbade oder auf dem Asbestteller mit einem Mikrobrenner bis zur vollständigen Lösung erhitzt, welche meist schon nach 5 bis 10 Minuten eintritt. Nachdem die dunkelbraune Lösung abgekühlt ist, wird sie mit wenig Wasser verdünnt und mit Bromsalzsäure in kleinen Portionen versetzt.

Hierbei tritt naturgemäfs eine ziemlich heftige Reaktion ein, welche mit Wärmeentwickelung verbunden ist; öfters wurde auch eine gelbgefärbte Trübung bemerkt, welche aber nach erneutem Zusatze von Bromsalzsäure sofort verschwindet; bis zur Neutralisation wird die Flüssigkeit immer heller und schliefslich sogar farblos, bis sie dann bei eintretender saurer Reaktion durch das anwesende Brom wieder rotbraun gefärbt erscheint.

[1] Betr. der Ausführung dieser Versuche mufs ich auf die Dissertation des Herrn Lohmann verweisen, l. c. S. 62 u. 63. A. Gutbier.

Dafs man die Bromsalzsäure in einem angemessenen, zur Oxydation des Schwefels genügenden Überschusse anzuwenden hat, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Die Reduktion des Selens erfolge mit Hilfe von Hydrazinchlorhydrat, welches man am besten in Gestalt einer frisch bearbeiteten, ca. 20 % igen wässerigen Lösung nach und nach in gröfserem Überschusse hinzufügt. Hierbei findet zunächst die Umwandlung von Brom in Bromionen statt und deshalb wird die Lösung zunächst farblos; bald beginnt jedoch die Reduktion des Selens, welche sich in der von uns bereits beschriebenen Weise vollzieht.[1]

Das abgeschiedene Selen wird in der üblichen Weise[2] auf einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauertiegel auffiltriert, auf diesem mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und bei 105° bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

Im Filtrate, welches natürlich mit dem Waschwasser vereinigt und auf quantitative Fällung geprüft wird, wird dann die Schwefelsäure unter den bekannten Bedingungen mit Baryumchlorid gefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Wir haben diese Methode an Niederschlägen ausprobiert, über deren Zusammensetzung wir uns durch das Verfahren von Rathke[3] vorher überzeugt hatten.

So lieferte uns z. B. die Analyse eines Präparates, das nach Rathke analysiert 55.50 % Se und 44.30 % S enthielt, folgende Zahlen:

1.	0.0997 g Substanz:	0.0555 g Se	= 55.67 %	Se
	0.0997 g „	0.3210 g $BaSO_4$	= 44.31 %	S
			99.98 %	
2.	0.1039 g Substanz:	0.0578 g Se	= 55.63 %	Se
	0.1039 g „	0.3345 g $BaSO_4$	= 44.20 %	S
			99.83 %	

Und ebenso ergab die Analyse eines Produktes, welches nach Rathke aus 43.1 % Se und 65.8 % S bestand, folgende Zahlen:

[1] *Z. anorg. Chem.* 41, 291.
[2] A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann, l. c.
[3] l. c.

1. 0.1123 g Substanz: 0.0389 g Se $= 34.04\,^0/_0$ Se
   0.1123 g „ 0.5332 g $BaSO_4 = 65.22\,^0/_0$ S
   $99.26\,^0/_0$

2. 0.1426 g Substanz: 0.0486 g Se $= 34.08\,^0/_0$ Se
   0.1426 g „ 0.6815 g $BaSO_4 = 65.63\,^0/_0$ S
   $99.71\,^0/_0$

Wir haben daher die im vorstehenden beschriebene Analysenmethode mit Erfolg bei unseren Untersuchungen anwenden können; der Aufschlufs und die Oxydation ist in ungefähr $^1/_4$ Stunde beendet und selbst gröfsere geschmolzene Stücke lösten sich glatt auf und gaben gut übereinstimmende Resultate. Kristalle, welche aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff gewonnen wurden, lösen sich, wie uns einige blinde Versuche zeigten, etwas schwerer, wenn ihnen noch geringe Mengen des Lösungsmittels anhaften, gehen aber glatt in Lösung, wenn sie lufttrocken sind.

Wir haben nun zunächst

die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure unter verschiedenen Bedingungen

studiert und zu diesem Zwecke folgende Versuche angestellt.

1. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine reine wässerige Lösung von seleniger Säure ein, so entsteht zunächst ein gelbgefärbter Niederschlag, welcher bei dem Kochen der Flüssigkeit sich zusammenballt und zu ziegelrot gefärbten Klumpen schmilzt; letztere sind nach dem Erkalten spröde und lassen sich zu einem feinen Pulver zerreiben, welches mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, zunächst im Dampftrockenschranke einige Stunden lang getrocknet und dann im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt wurde.

Die Analyse derartiger Produkte zeigte, dafs eine Substanz vorlag, die genau nach der Formel SeS_2 zusammengesetzt war.

Wir erhielten nämlich folgende Resultate:

1. 0.1661 g Substanz: 0.0922 g Se
   0.1661 g „ 0.5350 g $BaSO_4$.

2. 0.0997 g Substanz: 0.0555 g Se
   0.0997 g „ 0.3210 g $BaSO_4$.

3. 0.1039 g Substanz: 0.0578 g Se
   0.1039 g „ 0.3345 g $BaSO_4$.

4. 0.2000 g Substanz: 0.1107 g Se
   0.2000 g „ 0.6496 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:	
	1. 55.50 % Se	44.30 % S
55.23 % Se	2. 55.67 % Se	44.31 % S
44.77 % S	3. 55.63 % Se	44.20 % S
	4. 55.35 % Se	44.49 % S

Die ziegelrot gefärbten Stücke enthalten manchmal auch noch geringe Mengen des gelbgefärbten Produktes, wie es sich bei dem Zerreiben zeigte, ohne dafs aber die Zusammensetzung derartiger Präparate erheblich anders gewesen wäre.

Zu bemerken ist, dafs es niemals möglich ist, die rein wässerige Lösung der selenigen Säure durch Schwefelwasserstoff mit einem Male quantitativ auszufällen; in dem Filtrate erzeugt Schwefelwasserstoff wiederum einen gelbgefärbten Niederschlag von gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung.

2. Versetzt man die Lösung der selenigen Säure mit Salzsäure, so wird das gleiche Produkt erzeugt, das in gepulvertem Zustande eine hellbraune Farbe besafs.

Die Analyse des Präparates ergab folgende Zahlen:

5. 0.1419 g Substanz: 0.0787 g Se
   0.1419 g „ 0.4587 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:
55.23 % Se	55.46 % Se
44.77 % S	44.30 % S

Bei längerem Erhitzen im Dampftrockenschranke nahm das Präparat eine hellere Färbung an, ohne seine Zusammensetzung zu ändern.

Die Analyse dieses Produktes lieferte nämlich folgendes Resultat:

6. 0.0981 g Substanz: 0.0543 g Se
   0.0981 g „ 0.3171 g $BaSO_4$

Ber. für SeS_2:	Gefunden:
55.23 % Se	55.35 % Se
44.77 % S	44.38 % S

3. Enthält die Lösung Salpetersäure, so wird, wie schon VONGERICHTEN[1] angegeben hat, ein an Schwefel reicherer Niederschlag erzeugt; wir erhielten durch Zugabe von viel Salpetersäure ein Präparat, das zu $^4/_5$ aus Schwefel bestand, denn die Analyse ergab uns folgende Werte:

7. 0.2930 g Substanz: 0.0568 g Se
   0.2930 g „ 1.7135 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:
55.23 % Se	19.38 % Se
44.77 % S	80.30 % S

4. Bei dem Versuche, das von DITTE[2] beschriebene Produkt SeS darzustellen, erhielten wir durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine auf ca. 0° abgekühlte, verdünnte Lösung von seleniger Säure einen hellgelb gefärbten Niederschlag, den wir absolut nicht abzufiltrieren vermochten, da er sich monatelang in der relativ grofsen Menge Wasser kolloidal gelöst hielt und selbst durch das feinste Barytfilter glatt hindurchging. Durch vorsichtiges Dekantieren, Filtrieren und Auswaschen wurde schliefslich ein leichtes, hellgelb gefärbtes Pulver gewonnen.

Die Analyse des Präparates ergab folgende Zahlen:

8. 0.1123 g Substanz: 0.0389 g Se
   0.1123 g „ 0.5332 g $BaSO_4$.
9. 0.1426 g Substanz: 0.0486 g Se
   0.1426 g „ 0.6815 g $BaSO_4$.
10. 0.2502 g Substanz: 0.0853 g Se
    0.2502 g „ 1.1990 g $BaSO_4$.

Ber. f. SeS_2:	Ber. f. SeS:	Gefunden:		
55.23 % Se	71.19 % Se	8. 34.64 % Se	9. 34.08 % Se	10. 34.1 % Se
44.77 % S	28.81 % S	65.22 % S	65.63 % S	65.8 % S

[1] l. c.
[2] l. c.

Durch Befeuchten der Substanz mit Schwefelkohlenstoff gelang es uns nicht, gleichmäfsig zusammengesetzte Kristalle, die der Formel SeS entsprochen hätten, zu erhalten.

5. Wenn man in eine siedende wässerige Lösung von Selendioxyd Schwefelwasserstoff einleitet, so gewinnt man ein an Selen reicheres Produkt, welches dunkelbraun mit einem Stich ins Violette gefärbt ist.

Die Analyse derartig erhaltener Substanzen ergaben folgende Zahlen:

11. 0.0846 g Substanz: 0.0490 g Se
    0.0846 g „ 0.2594 g $BaSO_4$.

12. 0.0981 g Substanz: 0.0566 g Se
    0.0981 g „ 0.2993 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:	
	11.	12.
55.23 % Se	57.92 % Se	57.70 % Se
44.77 % S	42.1 % S	41.89 % S

6. Bei einem Versuche, das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene rotgefärbte Schwefelselen durch Absieben durch feine Leinwand von mitgerissenem Schwefel zu befreien, zeigte es sich, dafs das feine, durch die Leinwand gegangene Pulver genau dieselbe Zusammensetzung besafs, wie das zurückbleibende grobe Pulver.

Die Analyse des groben Pulvers ergab folgende Resultate:

13. 0.1565 g Substanz: 0.0873 g Se
    0.1565 g „ 0.4906 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:
55.23 % Se	55.78 % Se
44.77 % S	44.03 % S

Die Analyse des feinen Pulvers lieferte folgende Zahlen:

14. 0.2011 g Substanz: 0.1119 g Se.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:
55.22 % Se	55.63 % Se

7. Bei dem Trocknen des auf gewöhnliche Weise erhaltenen Schwefelselens nahm das zunächst ziegelrot gefärbte Pulver bei einer

Temperatur von 90° eine dunkelrote Farbe an und schmolz kurz darauf zu einer klar durchsichtigen, prachtvoll rubinrot gefärbten Masse zusammen, die plastisch und infolgedessen von dem Uhrglase, auf welchem sie lag, nur schwer zu trennen war.

Als wir das Präparat im Exsikkator erkalten liefsen, wurde es unansehnlich und undurchsichtig und hatte schliefslich die dunkelbraune Färbung angenommen, welche wir bei den unter 5 beschriebenen Produkten zum ersten Male hatten beobachten können. Da die Farbe auch den genannten Stich ins Violette besafs, glaubten wir annehmen zu müssen, dafs wir vielleicht auf diese Weise zu einem an Selen reicheren Produkte gelangt wären, um so mehr als das Präparat nach dem Schmelzen eigenartig roch.

Merkwürdigerweise war die Zusammensetzung des Produktes aber fast genau die gleiche geblieben, denn die ausgeführten Analysen — da die Masse plastisch blieb und sich infolgedessen nicht pulvern liefs, wurden zur Analyse Stücke verwendet — ergaben uns folgende Zahlen:

15. 0.2641 g Substanz: 0.1476 g Se
    0.2641 g „ 0.8424 g $BaSO_4$.
16. 0.1172 g Substanz: 0.0654 g Se
    0.1172 g „ 0.3754 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:	
55.23 % Se	15. 55.89 % Se	16. 55.82 % Se
44.77 % S	43.69 % S	43.90 % S

8. Das Präparat, welches wir unter der Einwirkung des Lichtes hatten in die rote Modifikation überführen können und dessen Bereitung wir bereits in unserer ersten Mitteilung[1] beschrieben haben, besafs die Zusammensetzung wie diejenigen Produkte, welche wir unter 1 charakterisiert haben.

Die Analysen dieser Substanz lieferten uns folgende Resultate:

17. 0.1012 g Substanz: 0.0563 g Se.
18. 0.0700 g Substanz: 0.0390 g Se
    0.0700 g „ 0.2253 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:	
55.23 % Se	17. 55.64 % Se	18. 55.7 % Se
44.77 % S		43.99 % S

[1] l. c.

9. Das Präparat, welches wir in der von uns bereits mitgeteilten Weise[1] unter Druck und Lichtabschlufs gewonnen hatten, stellte ein sehr leichtes, hellorgangerot gefärbtes Pulver dar, welches, wie die folgende Analyse zeigt, über 80 % Schwefel enthielt.

19. 0.1906 g Substanz: 0.0337 g Se
 0.1906 g „ 1.1420 g $BaSO_4$.

Ber. für SeS_2:	Gefunden:
55.23 % Se	17.63 % Se
44.77 % S	82.27 % S

Auch hierzu müssen wir bemerken, dafs die Fällung, trotzdem wir ja unter Druck arbeiteten, nicht quantitativ erfolgte, da im Filtrate Schwefelwasserstoff von neuem einen Niederschlag erzeugte.

10. Schliefslich hat der eine von uns nochmals Schwefelwasserstoffgas unter vollständigem Luft- und Luftabschlufs, sowie bei Vermeidung irgend welcher Temperaturerhöhung bei 17° in eine reine wässerige Selendioxydlösung eingeleitet, das Präparat im Dunkeln und in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff filtriert und im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Analyse des ebenfalls hellorangerot gefärbten Produktes ergab folgende Zahlen:

20. 0.1000 g Substanz: 0.0581 g Se
 0.1000 g „ 0.3050 g $BaSO_4$.
21. 0.1233 g Substanz: 0.0722 g Se

Ber. für SeS_2:	Gefunden:	
55.23 % Se	20. 58.1 % Se	31. 58.55 % Se
44.77 % S	41.87 % S	

Da, wie bereits erwähnt, aufser Ditté[2] noch kein anderer Forscher sich näher damit beschäftigt hat, zu entscheiden, ob man den mit Schwefelwasserstoff aus Lösungen der selenigen Säure gefällten Niederschlag nicht etwa quantitativ von dem etwa mit abgeschiedenen überschüssigen Schwefel befreien könne, haben wir die folgenden

[1] l. c.
[2] l. c.

Versuche, dem Schwefelselen auf mechanischem Wege Schwefel zu entziehen

angestellt und als Extraktionsmittel nicht allein Schwefelkohlenstoff,[1] sondern auch Benzol benutzt.

Was nun zunächst das Verhalten des Benzols anbetrifft, so fanden wir, dafs gefällter Schwefel in der Wärme ziemlich leicht, gefälltes Selen dagegen fast gar nicht gelöst wird, während Schwefelselen teilweise aufgenommen wird.

Genauer konnten wir die letztgenannte Tatsache an dem folgenden Versuche studieren:

3 g eines rotgefärbten Produktes von Schwefelselen, welches aus 56 $^0/_0$ Selen und 44 $^0/_0$ Schwefel bestand, wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ccm Benzol eine Stunde lang am Rückflufskühler gekocht; hierbei färbte sich das Benzol allmählich gelb, während das am Boden befindliche Präparat immer dunkler wurde.

Nach dem Verlaufe der angegebenen Zeit wurde noch heifs filtriert; der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde mit Benzol nachgewaschen und dann wurde das Filtrat zum Verdunsten bei Seite gestellt.

Hatte schon die Farbenveränderung des Produktes während der Behandlung mit dem heifsen Benzol darauf hingewiesen, dafs durch das Benzol mehr Schwefel als Selen herausgelöst wurde, so bewiesen die quantitativen Analysen des dunkelrotgefärbten amorphen Rückstandes und der bei dem Verdunsten des Filtrates gewonnenen orangerotgefärbten Kristalle die Richtigkeit dieser unserer Annahme.

Wir erhielten nämlich bei der Analyse des Rückstandes folgende Zahlen:

22. 0.2849 g Substanz: 0.2195 g Se
0.2849 g „ 0.4738 g $BaSO_4$.

Gefunden:
77.03 $^0/_0$ Se
22.81 $_0/^0$ S,

während die Analyse der aus der Lösung erhaltenen Kristalle die folgenden Resultate ergab:

23. 0.1240 g Substanz: 0.0274 g Se
0.1240 g „ 0.6949 g $BaSO_4$.

---

[1] Vergl. A. Gutbier und F. Flury, *Z. anorg. Chem.* **32**, 272.

Gefunden:
22.10 % Se
76.98 % S.

Um eine möglichst vollständige Extraktion des Schwefels zu erzielen, bedienten wir uns, wie A. GUTBIER und F. FLURY[1] es schon bei der Untersuchung des Schwefeltellurs getan hatten, des SOXLETHschen Extraktionsapparates und extrahierten ungefähr 1 g Schwefelselen 24 Stunden lang mit Benzol. Dadurch, dafs wir das Erlenmeyerkölbchen, in welchem das Benzol sich wieder sammelte, von Zeit zu Zeit wechselten und zum Verdunsten des Benzols beiseite stellten, erhielten wir neun fraktionierte Extraktionen, über welche wir kurz folgendes berichten möchten.

a) Die erste Extraktion dauerte 15 Minuten und lieferte nach dem Verdunsten des Benzols kleine orangerot gefärbte Kristalle, deren Analyse die folgenden Zahlen ergab:

24. 0.1090 g Substanz: 0.0401 g Se
0.1090 g „ 0.5026 g $BaSO_4$.

Gefunden:
36.78 % Se
63.31 % S.

b) Die zweite Extraktion dauerte wiederum 15 Minuten und lieferte kleine orangerot gefärbte Kristalle, welche ein wenig dunkler gefärbt waren, als diejenigen von a.

Die Analyse ergab uns folgendes Resultat:

25. 0.1932 g Substanz: 0.0778 g Se
0.1932 g „ 0.8368 g $BaSO_4$.

Gefunden:
40.27 % Se
59.47 % S.

c) Da jetzt schon weniger in Lösung ging, liefsen wir die folgende Extraktion 30 Minuten andauern und gewannen hierbei nicht ganz gleichmäfsig, aber meist hellrot gefärbte Kristalle, deren Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

26. 0.0722 g Substanz: 0.0331 g Se
0.0722 g „ 0.2763 g $BaSO_4$.

[1] l. c.

Gefunden:

45.86 % Se
52.55 % S.

d) Um überhaupt einen Rückstand aus der Benzollösung erhalten zu können, mufsten wir das Extraktionsmittel von jetzt ab viel längere Zeit einwirken lassen; so dauerte die vierte Extraktion eine Stunde und lieferte uns eine ähnliche Substanz wie c.

Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Zahlen:

27. 0.0946 g Substanz: 0.0444 g Se
0.0946 g „ 0.3648 g $BaSO_4$.

Gefunden:

46.94 % Se
52.95 % S.

e) Die fünfte Extraktion, welche 1½ Stunde währte, lieferte ein Gemisch von gelb, orangerot und dunkelrot gefärbten Kristallen.

Leider mufsten wir von jetzt ab von einer quantitativen Untersuchung der Produkte absehen, da die Ausbeute zu gering wurde; aus der allmählich immer zunehmenden dunkleren Färbung der Kristalle konnten wir aber entnehmen, dafs mehr Selen mit in Lösung ging.

f) Bei der folgenden Extraktion, welche 2 Stunden andauerte, wurden aus der Lösung orangerot und dunkelrot gefärbte Kristalle gewonnen.

g) Die siebente gleiche Behandlung wurde auf 4 Stunden ausgedehnt; die Benzollösung hinterliefs bei dem Verdunsten wenige hellgelb gefärbte Kristalle am Rande des Kölbchens, während sich in dessen Mitte dunkelgefärbte Kristallaggregate abgeschieden hatten.

h) Die folgende sechsstündige Extraktion lieferte nur wenige orangerot und dunkelrot gefärbte Kristalle, daneben in verhältnismäfsig grofser Menge ein schwarzes kristallinisches Pulver.

i) Bei der neunten Extraktion, welche 10 Stunden fortgesetzt wurde, gewannen wir einen nur sehr geringen Rückstand aus der Lösung; dieser wurde aus wenig gelb gefärbten Kristallen und relativ viel schwarzem kristallinischen Pulver gebildet, während die sonst aufgefundenen dunkelrot gefärbten Kristalle fehlten.

Nach allen diesen Extraktionen verblieb in dem Soxhletschen Apparate ein schwarzes kristallinisches Pulver, das genau wie das

kristallinische Selen aussah und bei der Analyse folgende Zahl lieferte:

28. 0.0298 g Substanz: 0.0293 g Se.

Gefunden:
98.33 % Se.

Baryumsulfat war wohl qualitativ nachzuweisen, aber nicht zu wägen; wie schon erwähnt, dürfte die geringe Menge von Schwefel in derselben Weise von Selen umhüllt gewesen sein, wie dies bei dem Tellurschwefel von A. Gutbier und F. Flury[1] nachgewiesen worden ist.

Um nun auch noch das Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen gefärbtes Schwefelselen studieren zu können, stellten wir dieselben Versuche an, wie wir sie soeben beschrieben haben.

Als Vorversuch wurden 3 g eines trockenen Niederschlages mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff im Erlenmeyerkölbchen unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln auf dem Wasserbade am Rückflufskühler eine Stunde lang gekocht; wiederum wurde noch heifs filtriert und mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen.

Der Rückstand war ein pomeranzengelb gefärbtes Pulver, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

29. 0.0584 g Substanz: 0.0400 g Se
0.0584 g „ 0.1329 g $BaSO_4$.

Gefunden:
68.49 % Se
31.25 % S.

Unter den gleichen Bedingungen war also durch Schwefelkohlenstoff weniger Schwefel aus dem Produkte herausgelöst worden, als durch Benzol.

Als das Filtrat allmählich verdunstet wurde, kroch die Lösung über den Rand der dazu benutzten Glasschale und setzte hier in den zierlichsten Zweigen korallenfarbige, sehr kleine Kristalle ab, welche fast nur aus Schwefel bestanden; in der Schale selbst waren zwei Zonen etwas gröfserer Kristalle von verschiedenem Aussehen entstanden, welche wir so vorsichtig als möglich voneinander trennten.

[1] l. c.

Die Randkristalle waren deutlich ausgebildete Prismen von rubinroter Farbe und lieferten bei der Analyse folgende Zahl:

30. 0.1033 g Substanz: 0.0708 g Se.

Gefunden:

68.53 % Se.

Die geringen Mengen der am Boden der Schale befindlichen Kristalle schienen auch prismatischen Habitus zu besitzen, besafsen aber der Analyse nach einen geringeren Gehalt an Selen, denn wir erhielten folgendes Resultat:

31. 0.0402 g Substanz: 0.0101 g Se.

Gefunden:

25.19 % Se.

Über die nun mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff angestellten Extraktionsversuche ist nur wenig zu berichten, da im allgemeinen ganz ähnliche Resultate erhalten wurden, wie bei der Extraktion mit Benzol.

Von den beiden ersten Extraktionen, welche je 1/4 Stunde andauerten, blieben nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes Gemische von orangerot und rotgefärbten Kristallen zurück; indessen war hierdurch schon soviel Schwefel und Selen herausgelöst worden, dafs, trotzdem die Versuchsdauer immer vergröfsert wurde, nur sehr geringe Rückstände erhalten werden konnten.

Die nächste Extraktion — Dauer: 1/2 Stunde — lieferte nur noch sieben winzige rubinrot gefärbte Kristalle, und die vierte gleiche Behandlung — Dauer 3 Stunden — zeitigte schon schwarzes kristallinisches Pulver, welch letzteres auch fast allein den sehr geringen Rückstand lieferte.

Die Analyse dieses Rückstandes, der nach 88 stündiger Extraktion erhalten wurde, ergab folgendes Resultat:

33. 0.0205 g Substanz: 0.0201 g Se.

Gefunden:

98.05 % Se.

Demnach scheint Benzol noch besser Schwefel vom Selen zu trennen als Schwefelkohlenstoff.

Nachdem wir in der vorliegenden Arbeit bereits

das flüssige Hydrosol des Schwefelselens

erwähnt haben, wollen wir hier noch kurz einige neue Angaben über dieses Kolloid machen.[1]

Dieses Kolloid ist mit am leichtesten von allen Hydrosolen zu gewinnen, denn es entsteht stets, wenn man eine rein wässerige Lösung von Selendioxyd mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt oder mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt; dann entsteht eine Lösung, welche nach der Dialyse im verdünnten Zustande schwach wie Petroleum fluoresziert und im durchfallenden Lichte eine schwache Rotfärbung zeigt, während die konzentrierte Lösung kanariengelb gefärbt ist und im durchfallenden Lichte deutlich rote Färbung besitzt.

Merkwürdig mufs nur hierbei die wieder zu erwähnende Tatsache erscheinen, dafs das nicht dialysierte Hydrosol beinahe die gleiche Beständigkeit besitzt wie dasjenige, welches ausgiebig gegen Wasser dialysiert worden ist.

Während das dialysierte Hydrosol selbst durch Zusatz grofser Mengen von Elektrolyten nicht zerstört wird — höchstens tritt nach längerer Zeit oder beim Erwärmen oder schliefslich auch, wie wir erkannten, unter dem Einflusse des Lichtes eine Abscheidung ein — findet sehr rasch Koagulation statt, wenn man das Sol aufkocht, besonders bei Anwesenheit von Salzsäure; dann scheidet sich das Gel in Gestalt der schon erwähnten roten plastischen Ballen ab.

Dafs derartige Lösungen echte Sole sind, konnten wir dadurch nachweisen, dafs wir die Lösungen im Vakuumexsikkator langsam eindunsteten; hierbei wurde ein Pulver erhalten, das von Wasser mit den beschriebenen charakteristischen Färbungen wieder aufgenommen wurde. Aber sogar der Niederschlag, welcher sich aus der nicht dialysierten Lösung im Verlaufe von zwei Monaten abgesetzt hatte, konnte wieder mit Wasser zur Lösung gebracht werden, wenn er vorher durch Befeuchten mit wenig Alkohol angenetzt war.

Dafs die Lösungen auch sehr beständige Hydrosole sind, beweist die Tatsache, dafs wir konzentrierte, nicht dialysierte Lösungen mit der fünfzehnfachen Menge Alkohol versetzen konnten, ohne dafs selbst nach Wochen eine Abscheidung erfolgt wäre.

Das Hydrosol läfst sich glatt durch jedes, noch so feine Papier-

---

[1] Vergl. hierzu A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **32**, 292.

filter hindurchfiltrieren und wird durch Schütteln mit Tierkohle oder Baryumsulfat glatt entfärbt.

Bei den Versuchen, die Haltbarkeit des Soles durch Hinzufügen von Gummi-arabicum zu erhöhen, zeigte es sich, dafs eine gröfsere Beständigkeit nicht erzeugt werden konnte; andererseits fanden wir aber, dafs das Licht in der mit Gummi-arabicum versetzten Lösung nur eine sehr schwache Rötung erzeugte.

Merkwürdig erscheint die schon im theoretischen Teile erwähnte Tatsache, dafs dem flüssigen Hydrosole des Schwefelselens durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff die gesamte Menge des Schwefels entzogen werden kann; dafs hierbei natürlich auch eine geringe Menge von Selen verloren geht, ist bei der Löslichkeit des fein verteilten Selens in Schwefelkohlenstoff selbstverständlich.

Den Versuch selbst führten wir so aus, dafs wir ein konzentriertes flüssiges Hydrosol des Schwefelselens in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff acht Stunden lang kräftig schüttelten; dann war die oben befindliche, vorher zitronengelb gefärbte Flüssigkeit hellrosa geworden, d. h. genau so, wie das verdünnte flüssige Hydrosol des Selens gefärbt ist.

Die von dem Schwefelkohlenstoff abgeheberte Flüssigkeit erwies sich als frei von Schwefel.

Schliefslich haben wir auch noch über einige

Versuche zur Darstellung sulfoselenigsaurer Salze

zu berichten.

Wir fanden zunächst, dafs Schwefelammonium die Schwefelselenpräparate zersetzt, indem es nur den Schwefel auflöst und das Selen fast gar nicht angreift; aus diesem Grunde mufsten wir von der Darstellung der Ammoniumsalze Abstand nehmen.

Aber die Möglichkeit, Kalium- und Natriumsulfoselenite zu gewinnen, lag recht nahe, da das Schwefelselen sowohl von Kaliumsulfid, als auch von Natriumsulfid leicht aufgenommen wird.

Die dunkelrotbraun gefärbte Lösung des Schwefelselens in konzentrierter, frischbereiteter Kaliumsulfidlösung brachten wir im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum zur Kristallisation: die erhaltenen, nadelförmigen, rot gefärbten Kristalle bildeten einen Kuchen am Boden der Glasschale, so dafs sich die Mutterlauge glatt abgiefsen liefs; bei den Versuchen, die Substanz durch Umkristallisieren zu reinigen, traten aber Schwierigkeiten auf,

denn es zeigte sich, dafs die Kristalle durch Wasser unter Abscheidung von rotem, amorphen Selen zersetzt wurden.

In Kalilauge hielten sich die Kristalle wohl ohne Zersetzung, aber bei der geringsten Verdünnung schied sich sofort Selen ab; wir versuchten auch, die durch Umkristallisieren aus Kalilauge und Kaliumsulfid erzeugten Kristalle durch Verdrängen der Mutterlauge mittels Alkohol und Äther zu reinigen, aber sofort nach dem Verdunsten des Äthers zerfielen die Kristalle unter Abscheidung von Selen.

Dafs es uns aber niemals gelingen würde, sulfoselenigsaure Salze zu erzeugen, wurde uns klar, als wir eine Kristallisationsschale, aus der die Mutterlauge von den Kristallen abgegossen worden war, eine Nacht lang umgekehrt stehen liefsen; am anderen Morgen waren die zuvor gefärbten Kristalle wasserklar geworden und hatten ihre Form unverändert behalten: Das in ihnen enthaltene Selen war aber als schwarzes Pulver mit dem Reste der Mutterlauge an den Rand der Schale geflossen.

Wir möchten diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne uns bei den Herren F. Flury und Koller herzlichst für ihre tatkräftige Unterstützung zu bedanken.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Universität, September 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1904.

Zur Geschichte der Forschung über Erdalkalisilikate.

Von

EDUARD JORDIS.

Durch ein Referat der Tonindustrie-Zeitung:[1] „LE CHATELIERS Forschungen über Barytzemente“ wurde ich auf Veröffentlichungen dieses Forschers geführt, die bisher mit mir scheinbar allen Bearbeitern der gleichen Fragen entgangen sind. Das genannte Referat mufs nun auf jeden Leser, der die von mir und E. H. KANTER veröffentlichten Arbeiten kennt, den Eindruck machen, als hätten wir an LE CHATELIER oder er an uns ein Plagiat begangen, da genau dieselben Folgerungen, die wir aus unseren eingehenden Versuchen gezogen haben, darin LE CHATELIER zugeschrieben werden. Dies veranlafst mich, die Sachlage klarzustellen, zumal die Arbeit LE CHATELIERS es im höchsten Mafse verdient, der Vergessenheit entrissen zu werden.

Die erwähnte Arbeit über Barytzemente ist einer Monographie entnommen: Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques,[2] die im Vorwort als II. Aufl. einer thèse de doctorat bezeichnet wird, deren wörtlicher Abdruck sie sei. Nach erfolglosem Versuch, diese I. Aufl. durch meinen Buchhändler vom Verleger Dunod zu erhalten, fand ich sie hier auf der Universitätsbibliothek. Sie stammt aus dem Jahre 1887 und hat den gleichen Titel, nur steht ciments statt mortiers. Geleitet durch ein anderes Referat der Tonindustrie-Zeitung[3] konnte ich dann feststellen, dafs diese thèse de doctorat nur ein Separatabdruck des ersten Teiles (S. 345—425) einer Arbeit ist, die wieder unter dem zuerst angeführten Titel[4]

---

[1] **1904**, Nr. 125, S. 1506.

[2] DUNOD, Paris 1904, 8°, IV u. S. 196.

[3] **1892**, 1032.

[4] *Ann. des mines* [8] **11** (1887), 345—464, DUNOD, Paris.

in den „Annales des mines“ erschien. Diese grofse und wertvolle Arbeit ist nun wieder, bereichert um einige Druckfehler, in der genannten Monographie von S. 1—109[1] wörtlich abgedruckt, worauf (111—196) Ergänzungen folgen. LE CHATELIER selbst erwähnt von diesem Sachverhalt nichts.

Diese Arbeit in den Annales des mines habe ich nirgendswo, auch nicht in späteren Schriften LE CHATELIERS zitiert gefunden. Durch die Referate der Tonindustrie-Zeitung, die auch von anderen Blättern übernommen wurden, ist ein Teil des Inhaltes in die Literatur übergegangen, doch wird sie dort immer falsch zitiert als Annales des mines 1892. Auch geht aus den Referaten und Zitaten die wahre Bedeutung der Arbeit nicht hervor, so dafs sie mir um so mehr entging, als die Annales des mines hier nicht vorhanden sind, sondern von mir erst aus München beschafft werden mufsten. Es bedurfte einer Bemühung von mehreren Wochen, bis mir die Aufklärung gelang. Auch VAN BEMMELEN, ein so genauer und vorsichtiger Forscher, hat die Arbeit übersehen.

Sie enthält nun in der Tat Mitteilungen über Baryum- und Kalksilikate, die ich im einzelnen besprechen will. Über Strontiumsilikate hat LE CHATELIER überhaupt nicht gearbeitet, so dafs hier unsere Priorität unberührt bleibt.

I. Baryumsilikate.

LE CHATELIER hat Baryumsilikate im Schmelzflufs und auf wässerigem Wege erzeugt. Seine Meinung aber, vorher habe man sie nicht gekannt, ist falsch, denn LANDRIN[2] hat sie durch Schmelzung, von AMMON[3] aus Lösungen dargestellt.

Durch Schmelzung gewonnenes $BaSiO_3$ nimmt 6 Moleküle Kristallwasser unter Erhärtung auf: $BaSiO_3 + 6H_2O = BaSiO_3.6H_2O$. Das Orthosilikat Ba_2SiO_4 wird dagegen von Wasser zerlegt, wie ja auch wir bestätigt haben, indem es gleichzeitig erhärtet. Dabei bilden sich auf der Reaktionsmasse grofse Kristalle eines Barythydrats mit 3 % Kieselsäure, wie auch wir sie gefunden haben.[4] Die unseren enthielten aber daneben noch Eisen und Alkali.

Auf wässerigem Wege gewinnt LE CHATELIER seine Salze aus

---

[1] S. 1—75 entspricht der thèse de doctorat.
[2] *Bull. Soc. Chim.* 42, 86.
[3] Dissertation Göttingen 1862.
[4] *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 432.

Barytwasser mit Kieselgel oder Natriumsilikat. Hätte ich diese Vorschrift früher gekannt, wäre mir viel Arbeit erspart geblieben! Da nämlich bei doppeltem Umsatz: $BaCl_2 + Na_2SiO_3$ stets alkalihaltige Stoffe entstehen,[1] die sich von $NaHBaSiO_4$ ableiten liefsen, hat auf meine Veranlassung Herr LUDEWIG die Einwirkung von Alkalilaugen auf Metasilikate studiert. Meine Erwartung, so Na_2BaSiO_4 usw. zu erhalten, wurde aber getäuscht, da bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie LE CHATELIER, der darüber aber nichts aussagt, wohl anwandte, keine Einwirkung stattfand. Man kann in der Tat in passend gewählter Verdünnung aus Barytwasser und Alkalisilikat definierte Salze erzeugen. LE CHATELIER hatte aber 0.5 % Kieselsäure über die berechnete Menge darin. Da nun der konstante Fehler jeder Silikatanalyse veranlafst, dafs man etwa 0.1 bis 0.2 % SiO_2 zu wenig findet, war sein Präparat nicht ganz rein.

Seine in der Kälte erzeugten Salze haben die Formel $BaSiO_3.6H_2O$, die VAN BEMMELEN, der, wie gesagt, LE CHATELIERS Arbeit auch nicht kannte, kürzlich bestätigt hat.[2] Die Kristallmessungen des Herrn T. M. JÄGER daselbst[3] differieren ein wenig von denen LE CHATELIERS.

Dafs das Silikat in Wasser löslich ist und dabei hydrolytische Zersetzung erleidet, hatte schon VON AMMON bemerkt; LE CHATELIER bestätigt es also nur, setzt aber die Grenze der Zersetzung fest bei einem Barytgehalt des Wassers von 0.91 g im Liter.

Die Bildung des Salzes in Barytwasserflaschen wird auch hier[4] erwähnt, dabei aber PISANI[5] genannt, so dafs unsere Rüge[6] gegenstandslos wird.

Die Gewinnung von $Ba_2SiO_4.nH_2O$ auf nassem Wege gelang LE CHATELIER ebensowenig wie uns, doch gibt er keine quantitativen Belege.

Das ist überhaupt die schwache Seite seiner Arbeiten. Denn in dem ganzen Teil über Erdalkalisilikate mit seinen zahlreichen Behauptungen finden sich überhaupt nur fünf quantitative Analysen, von denen noch dazu eine mit 105 % und eine von $Ca_2SiO_4.CaCl_2$

---

[1] JORDIS u. KANTER, *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 87.
[2] *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 393—400.
[3] l. c. S. 400—402.
[4] *Compt. rend.* **92** (1881), 931.
[5] *Compt. rend.* **83** (1876), 1056.
[6] l. c. S. 85.

bei der SiO_2 als Rest einer CaO-Titration und Cl-Bestimmung (auf $CaCl_2$ berechnet) gegen 100 % erscheint, ausgeschieden werden müssen, so dafs drei einwandfreie Analysen überbleiben!

Die Priorität ist LE CHATELIER also zuzuerkennen a) für die Darstellung des Metasilikats mit $6H_2O$; b) der Barytkristalle mit 3 % SiO_2 darin; c) für die Festsetzung der Konzentration des Barytwassers, in dem die Hydrolyse aufhört und d) der Erhärtung der anhydrischen Silikate mit Wasser; bestätigt hat er die früheren Beobachtungen über die Zerlegung durch Wasser und daher der Unmöglichkeit ein $Ba_2SiO_4.nH_2O$ zu erhalten.

Unbekannt geblieben ist ihm das Silikat $BaSiO_3.H_2O$, das wir in Siedehitze darstellten, ferner die Art der Zersetzung durch Wasser und das Vorkommen definierter saurer Silikate in den Laugen. Mit entwässerter Kieselsäure hat er gar nicht gearbeitet, ebensowenig mit Quarz, so dafs ihm also auch die Unterschiede in den Resultaten entgingen, die wir dabei auffanden.

Auch in der Verwertung der gewonnenen Anschauungen für die Theorie der Erhärtung von Portlandzement ist LE CHATELIER zum Teil eigene Wege gegangen. Die älteren wertvollen deutschen u. a. Arbeiten über diesen Gegenstand, besonders von J. N. FUCHS, sind ihm aber nicht bekannt.

II. Calciumsilikate.

Die Untersuchung der so schwierig zu behandelnden Calciumsilikate ist LE CHATELIER weniger geglückt. Ohne ausgiebigste Kontrolle durch quantitative Analysen ist dies auch unmöglich.

Im Schmelzflufs findet er nun folgende, zum Teil schon früher bekannte Körper:

1. $CaSiO_3$ aus den Komponenten, das feingepulvert von Wasser, Ammonsalzlösungen und Kalkwasser nicht angegriffen werden soll. Für Kalkwasser stimmt das, für Wasser aber nicht, denn dieses mufs unbedingt das Silikat lösen und hydrolysieren. Analysen fehlen.

2. Ca_2SiO_4 aus Schmelzflufs ist, wie auch Ba_2SiO_4 sehr hart und zähe und kann nur sehr schwer gepulvert werden. Wir konnten das durchaus bestätigen. Ca_2SiO_4 zerrieselt beim Abkühlen, eine Erscheinung, die durch Abschrecken in Quecksilber nicht unterdrückt wird. Diese Feststellung ist wichtig, weil K. ZULKOWSKI[1] das Zer-

[1] Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel. Berlin 1901, R. GAERTNER, S. 27 ff.

rieseln durch Abschrecken mit Wasser verhindern will. Wenn das also gelingt, ist nicht die Abschreckung, sondern eine chemische oder andere Wirkung des Wasserdampfes dabei im Spiel.

Auch auf dieses Salz soll kaltes wie heifses Wasser ohne Wirkung sein, während Ammonsalzlösungen es zersetzen. Ersteres ist unrichtig, wie unsere Versuche[1] zeigen. Der Irrtum Le Chateliers erklärt sich aus dem Mangel an Analysen.

3. $3CaO.SiO_2$ konnte nicht erhalten werden, auch nicht in geschmolzenem $CaCl_2$ als Flufsmittel, in dem aber $Ca_2SiO_4.CaCl_2$ gebildet wurde. Mit Wasser wird letzteres zerlegt. (2 Analysen!)

4. $CaO.2SiO_2$ bildet ein Glas; Gemenge zwischen diesem Verhältnis und dem des Metasilikats $CaSiO_3$ kristallisieren um so schwerer, je mehr SiO_2 sie enthalten. Gleichzeitig werden sie von Säuren zunehmend schwerer angegriffen. Wasser ist ohne Wirkung, Alkalien greifen langsam an. Analysen fehlen auch hier.

Auf wässerigem Wege hat Le Chatelier ebensowenig wie seine Vorgänger[2] definierte Verbindungen erhalten, dagegen deren Beobachtung, dafs fortgesetzte Waschungen schliefslich zu reiner Kieselsäure führen, bestätigt. Die Art der Zersetzung der Erdalkalisilikate, über die Graham (l. c.) aussagt: They give out a more basic silikate to water on washing, was für das Ende der Waschungen im Gegensatz zum Anfang, wo das Bisilikat vorliegt, zutrifft, ist ihm aber entgangen. Er glaubt auf Grund von Titrationen der Waschwässer, Wasser mit 0.052 g CaO im Liter zersetze nicht mehr, was aber nicht richtig ist. Mit solchem Wasser wäscht er ein amorphes Produkt mit überschüssigem Kalk so lange, bis es dem Verhältnis 1.28 CaO : 1.21 SiO_2 : 3.00 H_2O (Analyse) entspricht und konstruiert daraus eine Formel $CaSiO_3.2.5H_2O$, der natürlich jede Begründung mangelt.

Herr Ludewig hat unter meiner Leitung festgestellt, dafs man in einfachster Weise reines kristallisiertes $CaSiO_3.H_2O$ mit Hilfe von Calciumacetat[3] in zwei Operationen darstellen kann. Später wird darüber berichtet werden.

Bemerkenswert ist noch die Beobachtung Le Chateliers, dafs die in der Kälte anfangs amorph ausfallenden Baryum- und besonders Calciumsilikate ungewöhnlich grofse Räume einnehmen, z. B.

---

[1] Jordis u. Kanter l. c. S. 92.

[2] Graham, *Phil. Trans.* **151** (1861), 206.

[3] Doch anders wie Becquerel, *Compt. rend.* **79**, 82.

1 g des Kalksalzes = 2 l. Später hat MICHAELIS[1] ähnliche sehr vielfach angezweifelte Beobachtungen gemacht, die hierdurch bestätigt werden. Die Bedingungen der Erscheinung sind aber nun erst recht unsicher, da LE CHATELIER einen Überschufs an Kalk, MICHAELIS einen solchen an Kieselsäure hatte. Auch diese Erscheinung beobachtete aber HAUENSCHILD[2] schon 1881.

So beschränkt sich also die Priorität LE CHATELIERS in diesem Gebiete auf einige Beobachtungen an schmelzflüssig erzeugten Präparaten.

Man kann es nur bedauern, dafs dieser scharfsinnige Forscher so wenig quantitativ gearbeitet hat, sonst würde die Aufklärung über das Wesen der Erdalkalisilikate schon vor 17 Jahren begonnen haben.

Der Inhalt dieser Untersuchungen kehrt in späteren Arbeiten LE CHATELIERS, die sich mit Zement befassen, häufig wieder, aber stets in Form unbewiesener Behauptungen, die ich daher ebensowenig eingehend zitiert habe, wie die in den Schriften anderer Zementtheoretiker. Es gibt überhaupt keine chemische Möglichkeit, die darin nicht schon behauptet worden wäre.

LE CHATELIERS Verdienste werden durch diese Mängel seiner chemischen Untersuchungen, die er mit der grofsen Mehrzahl seiner Fachgenossen auf dem Gebiete der Zementforschung teilt, durchaus nicht berührt, da sie in anderer Richtung liegen. Er hat immer die systematische Einzeluntersuchung auf dem Gebiete der technischen Silikate betont und dazu mit seinen mikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen usw. sehr wertvolles Material zusammengetragen. Auch sonst ist seine Monographie, wie alle seine Schriften, eine Fundgrube für tatsächliche Beobachtungen aller Art, so dafs sie jedermann, auch wer sich nicht für Zement besonders interessiert, mit Nutzen lesen wird. Dafs sich LE CHATELIER, dem so viele wertvolle ältere Arbeiten[3] über Zemente entgangen sind, auch in den Ergänzungen der II. Auflage seiner Monographie die äufserste Beschränkung in der Berücksichtigung nicht französischer Arbeiten auferlegt, ist besonders deshalb zu bedauern, weil es ihn selbst an einem intensiven Fortschritt auf seinem Gebiete hindert.

[1] Vergl. JORDIS u. KANTER, *Zeitschr. angew. Chem.* **16** (1903), 488.
[2] *Wochenschrift d. niederöster. Gew.-Ver.* 1881, 271.
[3] JORDIS u. KANTER, *Zeitschr. angew. Chem.* **16** (1903), 463—468, 485—492.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1905.

Bibliographie der seltenen Erden.

(Ceriterden, Yttererden und Thorium.)

Von

R. J. Meyer.

Die Anzahl der Arbeiten, die der Erforschung der sogenannten seltenen Erden gewidmet sind, wächst von Jahr zu Jahr, so dafs eine Orientierung über die Fülle des vorhandenen Materials immer schwieriger wird; infolgedessen macht sich der Mangel an einer Literaturübersicht über dieses weitausgedehnte Spezialgebiet immer fühlbarer, und dies um so mehr als unsere gröfseren Handbücher in bezug auf die Chemie der seltenen Erden zum Teil veraltet sind, zum Teil aber die nötige Ausführlichkeit und Gründlichkeit in der Angabe der Quellen vermissen lassen. Diesem Bedürfnis will die vorliegende Bibliographie Rechnung tragen. Zwar liegt ein Teil der hier in Frage kommenden Literatur bereits in den von der „Smithsonian Institution“ herausgegebenen Bibliographieen katalogisiert vor, doch scheinen mir diese in mancher Beziehung ihrem Zwecke nicht ganz zu entsprechen. Es sind unter den Auspicien der Smithsonian Institution folgende Kataloge erschienen:

1. Index to the literature of Didymium 1842—1893, by A. C. Langmuir. 1895.
2. Indexes to the literature of Cerium and Lanthanum by W. H. Magee. 1895.
3. Index to the literature of Zirconium by A. C. Langmuir and Charles Baskerville. 1899.
4. Index to the literature of Thorium (1817—1902) by Cavalier H. Joüet. 1903.

Abgesehen davon, dafs seit dem Erscheinen der beiden erstgenannten Kataloge zehn Jahre vergangen sind, sind also wichtige Teile des Gebietes, insbesondere die Gruppe der Yttererden, in

diesen Literaturübersichten bisher überhaupt unberücksichtigt geblieben. Was ferner die Disposition des Stoffes betrifft, so scheint mir eine getrennte Katalogisierung der einzelnen Elemente, wie sie hier durchgeführt ist, gerade auf diesem Gebiete durchaus unzweckmäfsig zu sein. Wenn sich auch die beiden Elemente Thorium und Zirkonium, deren Charakter von dem der anderen seltenen Erden stark abweicht, ganz gut gesondert behandeln lassen, so können dagegen die seltenen Erden im engeren Sinne, das heifst die Glieder der Cerit- und der Ytteritgruppe nicht voneinander getrennt werden, ohne dafs die Übersichtlichkeit des Ganzen auf das empfindlichste leidet. Es liegt dies in der Eigenart dieser niemals vereinzelt, sondern stets gruppenweise vorkommenden Stoffe begründet. Es dürfte beispielsweise keine Abhandlung über das Didym geben, in der nicht auch von Lanthan oder Samarium die Rede ist, und kaum eine solche über das Cer, in der nicht die Trennung von den anderen Ceriterden eine Rolle spielt. So kommt es, dafs in den Bibliographieen der Smithsonian Institution eine strenge Abgrenzung des Stoffes überhaupt nicht durchgeführt werden konnte. Man findet infolgedessen eine grofse Anzahl von Abhandlungen doppelt und dreifach aufgeführt, ohne dafs eine gute Übersicht über das ganze Gebiet und die Möglichkeit einer schnellen Orientierung erreicht wäre. Hierzu kommt eine gewisse Ungleichartigkeit in der Anlage der verschiedenen Kataloge. Während z. B. in den die Ceriterden betreffenden Literaturübersichten der Versuch gemacht worden ist, den Inhalt der einzelnen Abhandlungen durch kurze Stichworte anzudeuten, bringt der dem Thorium gewidmete Katalog einfach die Überschriften der Abhandlungen. Was die Vollständigkeit anbetrifft, so dürfte gerade der letztgenannte Katalog auf das deutlichste zeigen, dafs man in dieser Beziehung auch zu weit gehen kann. Die Literatur über das Thorium umfafst bei Joüet bis zum Jahre 1902 auf 126 Seiten 1123 Abhandlungen; wenn nun auch der unermüdliche Sammelfleifs, mit dem hier alles zusammengetragen ist, was auch nur in entferntester Beziehung zum Kapitel Thorium steht, und die aufserordentliche Korrektheit und Ausführlichkeit der Quellenangaben des gröfsten Lobes würdig ist, so erweist sich diese Überfülle des Gebotenen für den Nachschlagenden eher hindernd als förderlich. In dieser Literatursammlung figurieren sämtliche Veröffentlichungen, in denen das Wort „Thorium" auch nur beiläufig vorkommt; so findet man beispielsweise alle Auflagen sämtlicher Atomgewichts-

tabellen angeführt, weil in ihnen naturgemäfs auch das Atomgewicht des Thoriums erwähnt wird. Ebensowenig fehlen die zahlreichen Versuche zur Reform des periodischen Systems, gleichgültig, ob sie speziell die Stellung der seltenen Erden betreffen oder die Gesamtheit der Elemente. Ferner ist die Literatur über die Radioaktivität vollständig berücksichtigt, obwohl dieselbe doch nur teilweise zum Thorium in Beziehung steht. Schliefslich werden sämtliche Referate, Bücherkritiken und Notizen aus Zeitschriften wissenschaftlichen, technischen und populären Inhalts aufgeführt. Bei dieser Ausführlichkeit verschwindet aber das Wichtige und Notwendige unter der Fülle des Gleichgültigen und die Orientierung wird für den Suchenden unnötig erschwert, und dies um so mehr, als ein Sachregister, wie auch in den anderen Katalogen der Smithsonian Institution fehlt.

Bei Abfassung der vorliegenden Bibliographie wurde nach folgenden Prinzipien verfahren:

Berücksichtigt wurden alle Abhandlungen, die die Ceriterden, die Yttererden und das Thorium betreffen, während die Literatur über das Zirkonium nicht einbegriffen wurde. Eingeschränkt wurde dieses Gebiet noch insofern, als die zahlreichen Arbeiten über die Auffindung, die Eigenschaften und die Analyse der Mineralien, welche seltene Erden führen, unerwähnt geblieben sind. Es konnte dies um so eher geschehen, als dieses Kapitel in dem jüngst erschienen tabellarisch angelegten Buche von Johannes Schilling:[1] „Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche" ausführlich und systematisch behandelt worden ist. Ferner ist die Literatur über Radioaktivität grundsätzlich ausgeschlossen worden, weil sie heute bereits ein völlig selbständiges Gebiet bildet, das mit der Chemie der seltenen Erden nur in losem Zusammenhange steht. Dagegen wurden alle Abhandlungen über Geschichte und Theorie des Gasglühlichts aufgenommen. Patente sind dagegen nicht berücksichtigt worden, einmal aus dem Grunde, weil die Grenze zwischen Patenten rein chemischen und solchen konstruktiven Inhalts auf diesem Gebiete schwer zu ziehen ist, und andererseits, weil man sich nicht damit hätte begnügen können, nur die Deutschen Patente anzuführen. Durch eine vollständige Sammlung der Patente aller Staaten wären aber wiederum die Grenzen überschritten worden, die ich mir bei der Abfassung dieses Katalogs, der im wesentlichen dem Gebrauche bei wissenschaftlichen Arbeiten dienen soll, von

[1] Verlag von K. Oldenbourg, München und Berlin 1904.

vorneherein gesteckt hatte. Hierzu kommt, dafs die Patentliteratur allen Interessenten leicht zugänglich ist. — Dissertationen wurden nur dann aufgenommen, wenn ihr Inhalt anderweit nicht publiziert wurde. —

Was die Literaturangaben betrifft, so ist bei jeder Abhandlung neben der Originalstelle ein deutsches Referat der betreffenden Arbeit aufgeführt worden und zwar bis zum Jahre 1846 aus Berzelius' Jahresberichten[1], von 1847—1891 aus Liebig-Kopps Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie[2] usw., von 1892 an aus dem Chemischen Centralblatt[3]. Diejenigen Abhandlungen, welche mehrfach in verschiedenen Zeitschriften erschienen sind, sind im allgemeinen auch mehrfach zitiert worden; eine Ausnahme wurde in dieser Beziehung allerdings bei den Arbeiten der ältesten Epoche gemacht, die regelmäfsig fast in sämtlichen Zeitschriften Deutschlands, Frankreichs und Grofsbritanniens, zum Teil auch Schwedens vollständig oder verkürzt wiederkehren; hier wurde absolute Vollständigkeit nicht erstrebt; vielmehr habe ich mich in solchen Fällen im allgemeinen damit begnügt, die betreffenden Stellen in je einem Hauptjournal der angeführten Länder nachzuweisen. —

Besonderer Wert wurde auf eine möglichst charakteristische Skizzierung des Inhaltes der Arbeiten durch Stichworte gelegt, die sich an die Quellennachweise anschliefsen; hätte man solche Inhaltsangaben fortgelassen, so wäre das Register nach meiner Überzeugung für den praktischen Gebrauch fast wertlos gewesen. Eine einfache Anführung der Titel der Abhandlungen könnte hierfür keinen Ersatz bieten, da gerade auf dem behandelten Gebiete gröfsere Reihen von Arbeiten mit durchaus ungleichartigem Inhalt denselben undurchsichtigen Titel führen. So würde es beispielsweise wenig nützen, wenn man die zahlreichen Publikationen, die „Zur Kenntnis der Ceriterden" überschrieben sind, ihrem Inhalte nach nicht näher charakterisieren wollte. —

An das chronologische Hauptregister schliefst sich ein Autoren- und ein Sachregister an. Letzteres halte ich für unbedingt notwendig, wenn ein derartiger Literaturkatalog seinen eigentlichen Zweck, nämlich den eines Lexikons über das vorhandene Material, erfüllen soll, denn der Nachschlagende mufs nicht nur jeden ihm bekannten Autor auffinden können, sondern er mufs sich auch darüber

---

[1] Im Texte mit „Berz." bezeichnet.
[2] Im Texte mit „J." bezeichnet.
[3] Im Texte mit „CBl." bezeichnet.

belehren können, wo ein bestimmter Gegenstand, eine von ihm gesuchte Trennungsmethode, eine bestimmte Verbindung etc. bearbeitet worden ist. Aus diesem Grunde ist das Sachregister ziemlich weitgehend spezialisiert worden und wird bei der Benutzung der Bibliographie gute Dienste leisten können. Ich hoffe, dafs es mir auf diese Weise gelungen ist, das gesamte grofse Material in übersichtlicher Form anzuordnen. Hierzu dürften auch die rückweisenden Zahlen im Texte der Inhaltsangaben beitragen.

Was schliefslich die erreichte Vollständigkeit betrifft, so soll die Möglichkeit, dafs mir einige der schwerer zugänglichen Abhandlungen der ältesten Epoche entgangen sein können, nicht bestritten werden. Immerhin kann mit einiger Sicherheit behauptet werden, dafs von den wichtigeren Arbeiten keine fehlt.

Von einer Erklärung der in den Literaturstellen und im Texte benutzten Abkürzungen kann abgesehen werden, da sie so gewählt sind, dafs sie ohne weiteres verständlich sein dürften. Schliefslich sei noch bemerkt, dafs bis zum Jahre 1843 im Texte der Inhaltsangaben die Stichworte „Cer“, „Yttererde“, „Lanthan“, usw. in Anführungsstriche gesetzt sind, um dadurch zu kennzeichnen, dafs die in den betreffenden Abhandlungen enthaltenen Angaben sich auf Gemenge der Ceriterden, resp. Yttererden beziehen.

I. Chronologisches Register.

1751.

1. **Cronstedt**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1751**, 227:
   Auffindung des Cerits der Bastnäsgrube („falscher Tungstein“).

1784.

2. **Bergmann**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1784**, 121:
   Analyse des Cerits. Die Erden werden für Kalk gehalten.

1788.

3. **Geijer**, Crells Ann. **1788**, I, 229:
   Erste Unters. d. „Ytterbits“ von Ytterby (Gadolinit). Schwerspat? Wolframit?

1794.

4. **Gadolin**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1794**, 137; Crells Ann. **1796**, I, 313:
   Neue Erde im „Ytterbit“ (Gadolinit).

1797.

5. **Ekeberg,** Crells Ann. **1799, 2,** 63; Scher. J. **1800, 3,** 187; Sv. Vet. Akad. Handl. **1802,** 68:
   Bestätigung von 4. „Ytterde".

1801.

6. **Klaproth,** Scher. J. **5,** 531; Crells Ann. **1801,** 307; Ann. chim. [1] **37,** 86:
   „Yttererde".
7. **Vauquelin,** Ann. chim. [1] **36,** 143; Scher. J. **5,** 552; Crells Ann. **1801,** I, 227:
   Gadolinit, Analyse, Absch. d. „Yttererde"; einige Salze ders.

1802.

8. **Ekeberg,** Scher. J., **9,** 597:
   Absch. v. Beryllerde aus d. „Yttererde".

1803.

9. **Klaproth,** Gehlen, **2,** 203; Beiträge **4,** 140; Ann. chim. [1] **49,** 256:
   Neue Erde im Cerit. (Ochroit, Ochroiterde).
10. **Vauquelin,** Ann. chim. [1] **50,** 140:
    Unters. d. Ochroiterde von Klaproth. (**9**).
11. **Hisinger** und **Berzelius,** Afhandl. i. Fys., Chem. och Min. **1,** 58; Gehlen **2,** 397; Ann. chim. [1] **50,** 245:
    Absch. der „Cererde" aus dem Cerit. „Ceroxydul u. Ceroxyd". Eigenschaften. Salze beider Oxydationsstufen.

1804.

12. **Vauquelin,** Ann. chim. [1] **54,** 28; Gehlen **5,** 189; Phil. Mag. **22,** 193:
    Bestätigende Nachprüfung von 11.

1814.

13. **Berzelius** und **Gahn,** Afhandl. i. Fys., Chem. och Min. **4,** 217; Schweigg. J. **16,** 250 u. 404:
    Absch. von „Ceroxyd" aus d. „Yttererde" mittelst der Kaliumdoppelsulfate (**4, 5, 6, 7, 8**).
14. **Laugier,** Ann. chim. [1] **89,** 306; Schweigg. J. **19,** 54:
    Fällg. d. „Cers" m. Oxals. Reduktionsvers. am „Ceroxyd".
15. **Hisinger,** Afhandl. i. Fys., Chem. och Min. **3,** 283; **4,** 378; Schweigg. J. **17,** 424; Ann. chim. [1] **94,** 108:
    „Cer", Sauerstoffgehalt d. „Ceroxyds". Atomgew.

1817.

16. **Berzelius**, Afhandl. i. Phys., Chem. och Min. **5**, 76; Schweigg. J. **21**, 25; Ann. chim. [2] **5**, 8; Berz. **1**, 40:
Vermeintliche neue Erde (Thorerde) im Gadolinit.

1823.

17. **Berzelius**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1823**, 284; Pogg. Ann. **1**, 28:
„Cer", Fluorverbindungen.

1824.

18. **Berzelius**, Sv. Vet. Akad. Handl. I, **1824**, 315; Berz. **5**, 112:
„Thorerde" d. Gadolinits (16) ist „phosphor. Yttererde".

1825.

19. **Berzelius**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1825**, 11; Pogg. Ann. **6**, 456:
„Cer". Sulfid.

20. **Berzelius**, Transact. l'Acad. Roy. de Stockholm **1825**; Pogg. Ann. **7**, 28 u. 145; Ann. chim. phys. [2] **2**, 60:
„Cer", Sulfarsensaures.

20a. **Berzelius**, Pogg. Ann. **7**, 274; Ann. chim. phys. [2] **2**, 407:
„Cer", Sulfomolybdänsaures.

1826.

21. **Mosander**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1826**, 299; Pogg. Ann. **11**, 406; Kastn. Arch. **10**, 470; Berz. **7**, 144:
Redukt. d. „Cerchlorids" mit Kalium; Verbb. m. S, Se, C.

22. **Heeren**, Pogg. Ann. **7**, 180:
„Cer". Hyposulfit.

1828.

23. **Wöhler**, Pogg. Ann. **13**, 577; Berz. **9**, 96:
Redukt. d. „Yttriumchlorids" mit K. Das Metall. Eigensch.

24. **Marx**, Jahrb. d. Chem. u. Phys., I, 481; Berz. **9**, 179:
„Cerosulfat". Kristallf.

1829.

25. **Berzelius**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1829**, 1; Pogg. **16**, 385; Berz. **10**, 98:
Entdeckung d. Thorerde im Thorit. Abscheidg. mittels d. Sulfats. Eigensch. Salze d. Thoriums.

26. **Bonsdorff**, Pogg. Ann. **17**, 247:
„Cer". Doppelsalz m. Quecksilberchlorid.

1831.

27. **Berzelius**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1831**, 1; Pogg. Ann. **22**, 58; Berz. **11**, 97:
Thorium, Vanadat.

1833.

28. **Göbel**, Jahrb. d. Chem. u. Phys. **7**, 78; Berz. **14**, 131:
Redukt. v. „ameisens. Ceroxydul".

1834.

29. **Demarçay**, Lieb. Ann. **11**, 245:
„Cer", Trg. von Eisen mit Baryumkarbonat.

1835.

30. **Berzelius**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1835**, 142; Pogg. Ann. **36**, 18; Berz. **15**, 254.
31. **Persoz**, Ann. chim. phys. [2] **58**, 202; Journ. prakt. Chem. **6**, 49:
„Cer", Trg. von Eisen mit Kupferoxyd.
32. **Berlin**, Sv. Vet. Akad. Handl. **1835**, 209; Pogg. **43**, 105; Berz. **16**, 101:
„Yttererde". Abscheid. Eigensch. Salze.

1837.

33. **Otto**, Pogg. Ann. **40**, 404; Berz. **18**, 186:
Hydrate d. „Cerosulfats". Löslichkeit. Darst.
34. **Heller**, Journ. prakt. Chem. **12**, 227, 238; Berz. **18**, 523:
„Cer". Organ. Salze.

1838.

35. **Rammelsberg**, Pogg. Ann. **44**, 557; Berz. **19**, 239:
„Cer". Jodat.

1839.

36. **Mosander**, Pogg. Ann. **46**, 648; **47**, 207; C. r. **8**, 356; Phil. Mag. **1839**, 390; Lieb Ann. **32**, 235; Berz. **19**, 218:
Abscheid. d. „Lanthans" (Lanthan und Didym) aus Cerit, Gadolinit, Orthit. Behandl. d. Oxyde m. verd. Salpeters.
37. **Berzelius**, Phil. Mag. **15**, 286:
„Lanthan". Notizen vgl. 36.

1842.

38. **Rammelsberg**, Pogg. **52**, 84; Monatsber. Preuſs. Akad. **1841**, 184; Berz. **22**, 139:
„Cer"- u. „Lanthanbromat".
39. **Choubine**, Bull. Akad. St. Petersburg **1842**; Journ. prakt. Chem. **26**, 443; Pharm. Cbl. **1842**, 791; Berz. **23**, 143:
Atomg. d. „Lanthans".
40. **Beringer**, Lieb. Ann. **42**, 138; Berz. **23**, 143, 187:
Atomg. d. „Cers", „Cersalze", Redukt. v. „Ceroxyd" m. Wasserst.
41. **Rammelsberg**, Pogg. Ann. **55**, 482; Berz. **23**, 144:
Atomg. d. „Cers" u. „Lanthans".

42. **Scheerer**, Pogg. **56**, 482; Berz. **23**, 144:
Zweifel an d. Einheitlichk. d. „Yttererde".

43. **Mosander**, (zum Teil mit Berzelius). Förhandl. vid de Skandinaviska naturforsk. Stockholm **1842**, 387; Lieb. Ann. **44**, 125; Journ. prakt. Chem. **30**, 276; Phil. Mag. [3] **25**, 241; Am. Journ. Sc. [1] **43**, 404; Berz. **23**, 145, 187:
Abscheid. d. reinen Cers aus d. Ceriterden m. Chlorgas. Abscheid. d. Didyms aus d. „Lanthan" (36) d. frakt. Krist. d. Sulfate. Oxyde u. Salze v. Ce, Di, La. — „Yttererde", Abscheid. v. Beryllerde (8). Isolierung ein. neuen Erde (Erbin-, Terbinerde).

1843.

44. **H. Rose**, Pogg. Ann. **54**, 101; Berz. **24**, 105:
Redukt.-Vers. an Yttriumchlorid- u. Fluorid.

45. **Mosander**, Phil. Mag. **23**, 251; J. pr. Chem. **30**, 288; Berz. **24**, 105:
Zerleg. d. „Yttererde" in Yttrium, Erbium, Terbium (43).

46. **Mosander**, Phil. Mag. **28**, 251; J. pr. Chem. **30**, 276; Pogg. Ann. **56**, 503; Lieb. Ann. **48**, 220:
Cer, Lanthan, Didym s. 43.

47. **Louis-Lucien Bonaparte**, J. pr. Ch. **29**, 268; C. r. **16**, 1008; Berz. **24**, 115:
Abscheid. d. Cers m. Valeriansäure.

48. **Mosander**, J. pr. Ch. **29**, 184, 197; Berz. **24**, 116:
Gegen 47 gerichtet.

49. **Hermann**, J. pr. Chem. **30**, 184; Berz. **24**, 116:
Abscheid. d. Cers als bas. Sulfat. Atomg. Oxyde, Hydroxyd, Cerosulfat, Cerisulfat, Doppelsulfate.

50. **Hermann**, J. pr. Chem. **30**, 197; Berz. **24**, 116:
Trg. v. Cer u. „Lanthan". „Lanthanoxyd" u. Salze s. **49**.

1845.

51. **Hermann**, Journ. pr. Chem. **34**, 182; Berz. **24**, 115:
Cer, Lanthan. Atomgew.

1848.

52. **Marignac**, Arch. de Genève **8**, 265; Lieb. Ann. **68**, 212, 258; J. **1847/48**, 397; Oeuvres compl. I, 215:
Cer. Zers. d. Cerits m. Schwefels. Absch. d. Cers als bas. Cerisulfat (49). Atomg. Sulfate.

1849.

53. **Marignac**, Arch. de Genève **11**, 21; Lieb. **Ann. 71, 306**. Zu-

sammen mit (43). Ann. chim. [3] **27**, 209; J. pr. Chem. **48**, 406; Oeuvres compl. I, 226; — J. **1849**, 263:
Forts. v. (52). Lanthan, Didym. Trg. 1) d. Krist. d. Sulfate (43), 2) m. verd. Salpeters., 3) d. Krist. d. Oxalate aus Salzs. Atomgewichte.

54. **Watts**, Quat. J. Chem. Soc. **2**, 140; — J. **1849**, 264:
Trg. v. Cer, Lanthan, Didym. Zusammenst.

1851.

55. **Bergemann**, Pogg. Ann. **82**, 582; im Ausg. Berl. Akad. Ber. **1851**, 221; J. pr. Ch. **53**, 239; Lieb. Ann. **80**, 267; — J. **1851**, 340, 790:
Donarium (Thorium) aus Orangit. Eigensch. Verbind. (Vgl. 56—59).

1852.

56. **Damour**, C. r. **34**, 685; Ann. chim. [3] **35**, 241; Lieb. Ann. **84**, 237; Ann. mines. [5] I, 587; — J. **1852**, 367:
Identität von Donarium (55) mit Thorium.

57. **Berlin**, Pogg. **85**, 555; J. pr. Chem. **56**, 308; Lieb. Ann. **84**, 238; — J. **1852**, 367:
Identität von Donarium (55) mit Thorium (56).

58. **Bergemann**, Pogg. Ann. **85**, 558; Lieb. Ann. **84**, 339; — J. **1852**, 368:
Anerkennung d. Identität von Donarium und Thorium (55, 56, 57).

59. **Berlin**, Pogg. Ann. **87**, 608; — J. **1852**, 368:
Bemerkungen gegen 58.

60. **Schmidt**, Lieb. Ann. **83**, 329; J. **1852**, 727:
Trg. d. Ceriterden von Eisen.

1853.

61. **Bunsen** und **Kjerulf**, Lieb. Ann. **86**, 286; — J. **1853**, 340:
Cer. Atomg. Cerdioxyd. Zus. Ceroxulat Zus.

61a. **Bunsen**, Lieb. Ann. **86**, 265; Ann. chim. [3] **41**, 339; Ges. Abhandl. **2**, 214; — J. **1853**, 626:
Cer, jodometr. Best.

62. **Marignac**, Ann. chim. [3] **38**, 148; J. pr. Chem. **59**, 380; Archiv de Genève **24**, 278; Oeuvres compl. I, 311; — J. **1853**, 340:
Didym. Atomg. Redukt. des Chlorids m. Kalium. Metall. Oxyde. Salze: Sulfid, Chlorid, Nitrat, Phosphat, Arseniat, Carbonat, Sulfit, Sulfat, Doppelsulfate, Oxalat. Zweifel an der Einheitlichk. d. Didyms.

1854.

63. **Schabus**, „Bestimmungen der Kristallgestalten in chem. Laborat erzeugter Prod.“ Wien **1855**, 18, 19, 103, 105; — J. 1854, 326:
Cerisulfat, Ammoniumcerisulfat, Lanthanchlorid, Didymchlorid: kristallogr. Messungen.

1855.

64. **Marignac**, Arch. de Genève **29**, 162; Oeuvres compl. I, 353; — J. 1854, 326:
Kritische Bemerkungen zu 63.
65. **Marignac**, Mém. Soc. phys. de Genève **14**, 201; Oeuvres compl. I, 355; — J. **1855**, 347:
Lanthanchlorid, Didymchlorid, Cerosulfat, Lanthansulfat, Didymsulfat, Ammoniumlanthansulfat: kristallogr. Messungen.

1857.

66. **Gladstone**, Quat. J. Chem. Soc. **10**, 219; J. pr. Chem. **73**, 380; — J. **1857**, 568:
Didym, Spektrum. Anfänge d. Absorptionsspektralanalyse.

1858.

67. **Bunsen**, (mit Vogler und Jegel), Lieb. Ann. **105**, 40, 45; J. pr. Ch. **73**, 200; Chem. Gaz. **1858**, 221; Ann. chim. [3] **52**, 498; Ges. Abhandl. **2**, 221; — J. **1858**, 129.
Cer. Reindarst. aus Cerit. Glühen d. Oxyde m. MgO. Abscheid. aus d. salpeters. Lösg. als bas. Cerisalz. Cerdioxyd. Eigensch. Zus. (jodom.) Atomgew. Doppelnitrate d. Ceriterden (68, 81, 82).
68. **Holzmann**, J. pr. Chem. **75**, 321; — J. **1858**, 132:
Ceridoppelnitrate. Cerojodat. Trg. v. Didym u. Lanthan d. Krist. d. Sulfate. Lanthan. Atomg. Lanthanjodat. Lanthanmagnesiumnitrat. (67, 81, 82).
69. **Carius**, J. pr. Chem. **75**, 352; — J. **1858**, 133, 135. Anmerk.:
Kristallogr. Unters. an Cer- u. Lanthandoppelnitraten (68).
70. **Damour** u. **Sainte-Claire Deville**, nach einer Mitteil. v. **Descloizeaux**. L'Institut, **1858**, 111; — J. **1858**, 132, 135. Anmerk.:
Kristallogr. Unters. an Cer- u. Lanthansalzen.

1859.

71. **Rammelsberg**, Pogg. Ann. **108**, 40; Berl. Akad. Ber. **1859**, 359; J. prakt. Chem. **77**, 67; Ann. chim. [3] **58**, 105; — J. **1859**, 135:
Cer. Atomg. Cerdioxyd, Redukt. m. H. Eigensch. Cerisulfat, Cerocerisulfat. K- u. NH_4-Ceridoppelsulfate. Kristallogr. Vgl. 63.

72. **Rammelsberg**, Pogg. Ann. **108**, 435; — J. **1859**, 138:
Isomorphie der Nitrate u. Doppelnitrate. Zus. u. Krist. d. letzteren. Vgl. 68, 69.

73. **Marignac**, Ann. d. mines [5] **15**, 221; Oeuvres compl. I. 640; — J. **1859**, 138:
Lanthan-, Didym-Quecksilberchlorid, Didymbromat, Kaliumcerisulfat: Kristallogr. Vgl. 63.

1860.

74. **Stapff**, J. prakt. Chem. **79**, 257; — J. **1860**, 123:
Reduktions- u. Oxydationsvers. m. Cersalzen. Trg. d. Ceriterden.

75. **Czudnowicz**, J. prakt. Chem. **80**, 16; — J. **1860**, 124:
Cer. Abscheid. d. Schmelzen d. Nitrate. Cericerosulfat (71). Cerosulfate u. Doppelsulfate. Cerplatincyanür.

76. **Mayer**, Procter's J. of Pharm. **32**, 1; Viertelsjahrschr. pr. Pharm. **9**, 401; Ch. N. **2**, 27; — J. **1860**, 127:
Cerium oxalic. medicin. Darst.

77. **Czudnowicz**, J. pr. Chem. **80**, 31; — J. **1860**, 127:
Lanthan. Sulfat, Platincyanür. Oxalat, Succinat. Tartrat. Citrat. Benzoat, Hippurat. Acetat.

78. **Nordenskiöld u. Chydenius**, Oefvers. Sv. Vet. Akad. Förh. **1860**, Nr. 3; Pogg. Ann. **110**, 642; J. pr. Chem. **81**, 207; — J. **1860**, 134:
Thorerde, kristallisierte.

79. **Berlin**, Förhandl. Scand. Naturf. **8**. Möde, Kjöbenhavn **1860**, 448:
Yttrium. Trg. v. Erbium d. partielle Zersetz. d. Nitrate. Terbium existiert nicht.

1861.

80. **Nordenskiöld**, Pogg. Ann. **114**, 612; J. pr. Chem. **85**, 431; — J. **1861**, 184:
Cerdioxyd, kristallisiertes.

81. **Lange**, J. pr. Ch. **82**, 129; — J. **1861**, 184:
Cer. Oxyd. Eigensch. Einw. v. H_2S, v. HJ. Cerjodür, Chlorür, Nitrat, Doppelnitrate (67, 68, 82), Platincyanür (75), Acetat.

82. **Holzmann**, J. pr. Ch. **84**, 76:
Cerodoppelnitrate (59, 67, 68, 72, 81). Oxalate. Cerplatinchlorid.

83. **Czudnowicz**, J. pr. Chem. **82**, 277; — J. **1861**, 189:
Cer. Carbonat, Tartrat, Racemat, Citrat, Benzoat, Hippurat, Acetat (81).

84. **Hermann**, J. pr. Chem. **82**, 385; Chem. N. **4**, 72, 87; Arch. de Genève **11**, 354; — J. **1861**, 191:

Trg. v. Ce, Di, La. Gegenseit. **Ausfällg.** v. Di u. La d. basisch. Verfahren. **Atomgew.** v. La u. Di. **Lanthanoxyde,** Sulfid, Chlorid, Fluorid, Karbonat, **Jodat, Bromat, Phosphat,** Nitrat, Sulfate, **Oxalat** (35, 38, 73, 77, 83).

85. **Rammelsberg**, Berl. Akad. Ber. **1861**, 891; Pogg. Ann. **115**, 379; J. pr. Chem. **85**, 79; — J. **1861**, 198:
Isomorphie d. Sulfate v. Di, Y, Cd.

86. **Chydenius**, Kem. undersögn. Thorjord. och Thorsalter. Helsingfors 1861; Pogg. Ann. **119**, 43; — J. **1863**, 194:
Thorium. Metall. Atomgew. Oxyd, Sulfid, Chlorid, Jodid, Fluorid, Karbonat, Nitrat, Sulfate, Chromat, Molybdat, Oxalat, Formiat, Acetat, Tartrat, Citrat. Fällg. m. Thiosulfaten. Kristallogr. 100.

86a. **Kirchhoff**, Abhandl. Berl. Akad. **1861**, 63; Funkenspektra.

1862.

87. **Holzmann**, Zeitsch. Chem. Pharm. **1862**, 668; — J. **1862**, 135:
Cergoldchlorid; Cerdioxyd, Verh. geg. Lösungsm. Trg. v. La u. Di d. Krist. d. Oxalate aus HNO_3.

88. **Bahr**, Oefvers. Sv. Vet. Akad. Förh. **1862**, 415; Pogg. Ann. **119**, 572: — J. **1862**, 199:
Wasiumoxyd, eine neue Erde. 90, 91, 92, 97.

1863.

89. **Delafontaine**, Arch. de Genève **18**, 343; — J. **1863**, 197:
Thorium. Atomg. Darst. Sulfat (kristallogr.) Vierwertigk. (86).

90. **Nicklès**, C. r. **57**, 740; Phil. Mag. [4] **26**, 488; Ch. N. **8**, 279; J. pr. Chem. **91**, 316; — J. **1863**, 201:
Wasiumoxyd ist unreine Yttererde. 88, 89, 96, 97.

91. **Delafontaine**, Arch. de Genève **18**, 369; — J. **1863**, 201:
Wasiumoxyd, wahrscheinl. unreines Ceroxyd. 88, 90, 96, 97.

1864.

92. **Hermann**, J. pr. Chem. **92**, 113; — J. **1864**, 193:
Ceroxyde. Eigensch. Cerosulfate, Cerisulfat, bas. Cerisulfate, Cerocerisulfat.

93. **Popp**, Lieb. Ann. **131**, 359; Arch. de Genève **21**, 187; Sill. Am. J. [2] **38**, 419; Phil. Mag. [4] **29**, 376; — J. **1864**, 195, 702:
Cer. Absch. m. Chlor. u. Natriumacetat. Cerisulfat.

94. **Delafontaine**, Arch. de Genève **21**, 97; Lieb. Ann. **134**, 99; J. pr. Chem. **94**, 297; Ch. N. **11**, 195, 172, 193; — J. **1864**, 196:
Yttererden. Fraktionierung d. Oxalate aus salpeters. Lösg. u.

der Kaliumdoppelsulfate. Eigensch. insbesond. d. Erbiums. Vorläuf. Atomg. v. Y, Er, Tr.

95. **Popp**, Lieb. Ann. **131**, 197; Bull. soc. chim. [2] **3**, 121; Sill. Am. J. [2] **38**, 418; Phil. Mag. [4] **29**, 374; Ch. N. **11**, 205; Z. anal. Ch. **3**, 523; J. **1864**, 199:
Erbium u. Terbium existieren nicht. Yttrium. Oxyd, Salze. Eigensch. (Angaben bezieh. sich tatsächl. auf Gemische der Yttererden). Vgl. 94, 102.

96. **Popp**, Lieb. Ann. **131**, 364; — J. **1864**, 207:
Wasiumoxyd, ein Gemenge v. Cerit- u. Yttererden. 88, 90, 91, 97.

97. **Bahr**, Lieb. Ann. **132**, 227; Bull. soc. chim. [2] **3**, 281; — J. **1864**, 207:
Wasiumoxyd ist Thorerde. 88, 90, 91, 96.

98. **W. Gibbs**, Sill. Am. J. [2] **37**, 354; Ch. N. **10**, 195, 208; Zeitschr. f. Chem. **1865**, 15; J. pr. Chem. **94**, 124; Zeitschr. anal. Chem. **3**, 394, 397; — J. **1864**, 702:
Cer. Absch. d. Bleisuperoxyd; Best. als Oxalat; Trg. d. Cerit- v. Yttereden d. Natriumsulfat.

99. **Damour** u. **Sainte-Claire Deville**, C. r. **59**, 270; Bull. soc. chim. [2] **2**, 339; Ch. N. **10**, 230; — J. **1864**, 703:
Analyt. Verf. zur Trg. u. Best. v. Ce, Di u. La.

100. **Hermann**, J. pr. Chem. **93**, 106; Bull. soc. chim. [2] **3**, 187; — J. **1864**, 704:
Trg. d. Thoriums v. d. Ceriterden d. Natriumthiosulfat. 86.

1865.

101. **Delafontaine**, Arch. de Genève **22**, 38; Ch. N. **11**, 253; — J. **1865**, 176:
Redukt. v. Ceroxalat u. -formiat mit H; Cerkarbid.

102. **Delafontaine** Arch. de Genève **22**, 30; Lieb. Ann. **135**, 188; Pogg. **124**, 635:
Terbium. Trg. v. Yttrium d. Frakt. d. Oxalate (94). Oxyd. Eigensch. Basizität. Nitrat, Sulfat. Spektrum d. Terb. u. d. Erb. Yttriumsalze zeigen kein Absorptionsspektrum. Best. d. Yttererden. 94, 95.

103. **Bahr**, Lieb. Ann. **135**, 376; Zeitschr. Chem. **1865**, 640; Arch. de Genève **24**, 377; Phil. Mag. [4] **30**, 320; — J. 1865, 181:
Erbinerde. Leuchten in d. Flamme. Diskontinuierl. Flammenspektrum.

104. **Winkler**, J. pr. Chem. **95**, 410; Zeitschr. Chem. **1865**, 696; Zeitschr. anal. Chem. **4**, 417; — J. 1865, 708:
Cer u. Didym. Trg. v. Lanthan m. $KMnO_4$ u. HgO.

1866.

105. **Bahr und Bunsen**, Lieb. Ann. **137**, 1; Zeitschr. anal. Chem. **5**, 104, 333; Ann. chim. [4] **9**, 484; Sill. Am. J. [2] **41**, 399; Ges. Abhandl. **3**, 321. — J. **1866**, 179:
Yttererden aus Gadolinit. Terbium existiert nicht. (94,95). Absch. d. Ceriterden m. K_2SO_4. Trg. v. Y u. Er d. Frakt. d. bas. Nitrate (vgl. 79). Erbium. Oxyd, Sulfat, bas. Nitrat, Oxalat. Atomg. (vorl.) Diskontinuierl. Flammenspektr. und Absorptionsspektr. von Er u. Di. — Yttrium: Oxyd, Sulfat, bas. Nitrat, Oxalat. Atomg. Terbinerde, ein Gemenge v. Y, Er u. Ceritoxyden. — Spektralanal. Best. d. Di, Y, Er.

106. **Delafontaine**, Arch. de Genève **25**, 105; Bull. soc. chim. [2] **5**, 166; Zeitschr. f. Chem. **1866**, 230; Zeitschr. anal. Chem. **5**, 108; — J. **1866**, 184:
Yttererden: Auseinandersetzung mit 105. Bahr u. Bunsens Erbinerde ist Mosanders Terbinerde (43, 45). Yttrium: Atomg. Terbium existiert.

107. **Bunsen**, Pogg. **128**, 100; Phil. Mag. [4] **32**, 177; Zeitschr. anal. Chem. **5**, 109; Ges. Abhandl. **3**, 346. — J. **1866**, 186:
Didym. Unterschiede in d. Spektren seiner Salze.

1867.

108. **Wöhler**, Nachr. d. k. Soz. d. Wiss. Göttingen **1867**, Nr. 22; Lieb. Ann. **144**, 251; Ann. chim. [4] **13**, 505; Phil. Mag. [4] **35**, 454; Sill. Am. J. [2] **45**, 254; — J. **1867**, **197**:
Cer. Metall. Darst. aus Chlorid u. Natrium. Eigensch.

109. **Pattison u. Clark**, Ch. N. **16**, 259; Zeitschr. f. Chem. **1868**, 191; Zeitschr. anal. Chem. **7**, 249; Bull. soc. chim. [2] **10**, 29; — J. **1867**, 844:
Cer. Abscheid. m. Chromsäure.

1868.

110. **Wolf**, (Nach d. Tode des Autors d. Genth publiziert). Sill. Am. J. [2] **45**, 53; Zeitschr. f. Chem. **1868**, **671**; Bull. soc. chim. [2] **12**, 130; — J. **1868**, 200:
Cer: Reindarst. d. wiederholte Fällg. d. bas. Cerisulfats. (49, 67). Atomg.

111. **Zschiesche**, J. pr. Chem. **104**, 174; Bull. soc. chim. [2] **10**, 356; — J. **1868**, 202:
Lanthan: Atomg.
112. **Thalén**, Nov. Akta Reg. Soc. Scient. Upsal. [3] **6**, Nr. **9**, 1. Ann. chim. phys. [4] **18**, 202:
Thorium. Spektrum.

1869.

113. **Zschiesche**, J. pr. Chem. **107**, 65; — J. **1869**, 256:
Cer. Absch. nach Gibbs (98). Trg. v. Di u. La m. Oxals. Lanthan: Oxyde, Chlorid; Didym: Oxyde, Chlorid, Nitrat, Atomgew. Cer: Cerisulfat, Cerocerisulfat, Ceridoppelnitrate.

1870.

114. **Erk**, Jena. Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**, 299; — J. **1870**, 319:
Cer. Abscheid. Kritik d. Meth. v. Popp. (93) u. d. von Bunsen (67). Trg. v. Di u. La. d. basisch. Verf. (84). Atomg. v. La u. Di; Spektr. d. Di. — Yttrium: Oxyd. Cer: Oxyd, Zusammens.; Ceroxalat, Cericerosulfat, bas. Cerisulfat; bas. Cerinitrat; bas. Ceriacetat. Elektrolyse v. Cerverbind.
115. **Wing**, Sill. Am. J. [2] **49**, 356; Ber. **1870**, 309; Bull. soc. chim. [2] **14**, 202; — J. **1870**, 325:
Cer. Atomgew. Sulfat, Verbindung mit Roseo- und Luteokobaltchlorid.
116. **Sonnenschein**, Ber. **1870**, 631; Bull. soc. chim. [2] **14**, 201; — J. **1870**, 327:
Cerit. Gasentwickelung aus Cerdioxyd, Entwickl. v. Ozon m. H_2SO_4.

1871.

117. **Mendelejeff**, N. Petersb. Akad. Bull. **16**, 45; Pogg. Ann. **144**, 609; — J. **1871**, 293:
Cer. Wertigk. Stellg. im period. Syst. Spez. Wärme.

1872.

118. **Horner**, Ch. N. **26**, 109, 285; **Church** ibid. 130; — J. **1872**, 241:
Didym im Pyromorphit.

1873.

119. **Stolba**, Ber. böhm. Ges. d. Wiss. Nov. **1873**. — J. **1873**, 260:
Cer, Didym, Lanthan: Fällg. m. Kieselfluorwasserstoff.
120. **Rammelsberg**, Ber. **1873**, 84; — J. **1873**, 261:
Cer. Cerisulfate, Cerocerisulfat, Ammoniumcerisulfat (71), Magnesiumcerinitrat. Wertigkeit. (Gegen 117).

121. **Mendelejeff**, Journ. Russ. Chem. Ges. 1873; Lieb. Ann. **168**, 45; Ber. **1873**, 558; — J. **1873**, 262:
Cer, Didym, Lanthan. Wertigk. u. Atomgew. (147, 120).

122. **Marignac**, Arch. de Genève **46**, 193; Ann. chim. [4] **30**, 67; Oeuvres compl. II, 556; J. — **1873**, 263:
Cer: Sulfate, Nitrate v. Ce, Di, La. Ammoniumdoppelnitrate, Chloroplatinate. Kristallogr. Unters. Isomorphieen. Lanthan. Atomgew.

123. **Horner**, Ch. N. **28**, 282; — J. **1873**, 263:
Didym im Scheelit (118).

124. **Cleve** u. **Höglund**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **1873**, **1**, III, Nr. 8; Bull. soc. chim. [2] **18**, 193, 289; Ber. **1873**, 1467; — J. **1873**, 263:
Yttrium, Erbium. Trg. d. Zersetz. d. Nitrate. Salze, Atomgew. — Nichtexistenz d. Terbiums, vgl. 79 u. 105.

125. **Thalén**, Sv. Vet. Akad. Handl. **12**, No. 4; Bull. soc. chim. [2] **22**, 350; — J. **1874**, 152:
Yttrium, Erbium, Didym, Lanthan: Spektra.

1874.

126. **Jolin**, Bull. soc. chim. [2] **21**, 533; — J. **1874**, 255:
Cer: Chloride, Bromide, Fluorid, Rhodanide, Ferrocyanide, Platincyanür, Nitrat, Chlorat, Jodat, Sulfate, Selenate, Dithionat, Sulfit, Karbonate, Phosphate, Formiat, Acetat, Oxalat.

126a. **Kruis**, Dingl. pol. J. **212**, 347; — J. **1874**, 1217:
Cer, als Oxydationsmittel für Anilinschwarz (183a).
Didym. Atomg. Darst. u. Beschreib. d. analog. Salze wie unter 128; Dreiwertigkeit.

127. **Frerichs**, Ber. **1874**, 798; — J. **1874**, 256:
Lanthan, Didym: Trg. mittels d. Oxychloride u. d. Sulfatabscheid. d. Lanthans.

128. **Cleve**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 7; Bull. soc. chim. [2] **21**, 196; — J. **1874**, 257:
Lanthan, Trg. v. Didym. d. frakt. Fällg. m. NH_3, Atomgew. Dreiwertigkeit. Oxyd, Chloride, Bromide, Fluorid, Platincyanür, Ferrocyanid, Rhodanide, Nitrat, Chlorat, Jodat, Perjodat, Carbonate, Acetat, Selenate, Sulfate, Dithionat, Phosphat, Formiat, Oxalat, Tartrat, Succinat.

129. **Cleve**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 8; Bull. soc. chim. [2] **21**, 246; — J. **1874**, 259:

130. **Cleve**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 12; Bull. soc. chim. [2] **21**, 344; — J. **1874**, 260:
Erbium, Yttrium, Atomgew. Dreiwertigkeit, Doppelchloride u. Doppelrhodanide, Acetate, Karbonate, Formiate, Selenate, Erbiumdoppelsulfate.

131. **Delafontaine**, Arch. d. Genève **51**, 45; — J. **1874**, 261:
Argumente geg. d. Dreiwertigk. d. selt. Erd. vgl. 128, 129, 130.

132. **Cleve**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 6; Bull. soc. chim. [2] **21**, 116; — J. **1874**, 261:
Thorium. Atomgew. Oxyd, Metaoxyd, Hydroxyd, Chloride, Chloroplatinat, Silicofluorid, Ferrocyanid, Rhodanide, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Jodate, Doppelkarbonate, Sulfate, Sulfit, Selenat, Selenit, Phosphate, Formiat, Acetat, Tartrate.

133. **Delafontaine**, Arch. d. Genève. **51**, 48; — J. **1874**, 263:
Argumente für d. Existenz d. Terbiums.

133a. **Topsoë**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **1874**, [2] No. 5, 9, 10, 32, 33; Bull. soc. chim. **22**, 353; Ber. **8**, 129:
Kristallographie von Salzen selt. Erd.

1875.

134. **Bunsen**, Pogg. Ann. **155**, 230, 366; Phil. Mag. [4] **50**, 417, 527; Ges. Abhandl. **3**, 378; — J. **1875**, 128:
Erbium, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Funkenspektra; Erbiumoxyd, Flammenspektrum; Erbium, Didym, Absorptionsspektra.

135. **Hillebrand u. Norton**, Pogg. Ann. **155**, 631 u. **156**, 466; — J. **1875**, 202:
Cer, Didym, Lanthan, Elektrolyt. Abscheid. d. Metalle. Eigensch.

136. **Phillips**, Ch. N. **31**, 268, 280; **32**, 176; — J. **1875**, 204:
Cer, Didym, Lanthan, Atomgew.

137. **Bührig**, J. pr. Chem. [2] **12**, 209; — J. **1875**, 204:
Didym, spektralanal. Nachw. — Cer, Atomgew.

138. **Bührig**, J. pr. Chem. [2] **12**, 231; — J. **1875**, 948:
Cer, Best.; Cerdioxyd, Eigensch. Fällungsmittel für Cersalze, Verhinder. d. Fällung bei Gegw. v. Weins. Citronens. Reakt. m. PbO_2 u. HNO_3 98, Trg. v. anderen Metallen.

139. **Nilson**, Researches on the salts of selenious acid. Nova acta Soc. Upsal. **1875** [3] 9. No. 7, 1; Bull. soc. chim. **23**, 260, 353, 494; Ber. **1875**, 655; — J. **1875**, 163:

Selenite v. Thorium, Yttrium, Erbium, Lanthan, Cer. Wertigk. d. selt. Erd.

1876.

140. **Hillebrand,** Pogg. Ann. **158,** 71; — J. **1876,** 74.
Cer, Didym, Lanthan, spezif. Wärmen, Wertigkeit, Atomgew.

141. **Rammelsberg,** Ber. **1876,** 1580; — J. **1876,** 240:
Wertigkeit d. selt. Erden mit Bezug auf 140.

142. **Nilson,** Ber. **1876,** 1056, 1142; Nov. Act. Soc. Upsal. **1877** [3] No. 15, 1; Oefv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1876, 33** No. **7,** 3 u. 23; — J. **1876,** 29 2:
Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, Thorium, Chloroplatinate, ihre Zus. Bezieh. zur Valenz.

143. **Nilson,** Ber. **1876,** 1722; — J. **1876,** 295:
Cer, Didym, Lanthan, Yttrium, Erbium, Platonitrite.

143a. **Petersson,** Nov. Act. Soc. Upsal. **1875** [3] **9,** No. **4;** Ber. **1874,** 477; **1876,** 1559 u. 1676; — J. **1874,** 11; **1876,** 18:
Molekularvolumina d. Sulfate u. Selenate d. selt. Erd.

143b. **Wyrouboff,** Ann. chim. [5] **8,** 444; — J. **1876,** 311:
Ferrocyanide von Ce, Di, Y.

1877.

144. **Delafontaine,** Arch. de Genève **59,** 176; — J. **1877,** 251:
Terbium im Samarskit, 94, 95, 105, 106, 124.

1878.

145. **Cossa,** Ber. **1878,** 1837; C. r. **87,** 377; — J. **1878,** 245:
Ceriterden im Pyromorphit, Apatit, Scheelit, im Marmor und in Knochen.

146. **Greenish,** Pharm. J. Trans. [3] **7,** 909; — J. **1878,** 245:
Cerium oxalic. medicin.

147. **Frerichs** u. **Smith,** Lieb. Ann. **191,** 331; Bull. soc. chim. [2] **31,** 316; — J. **1878,** 245:
Lanthan, Didym, Trg. nach 114 u. 127. Salze: Doppelchloride u. -bromide, Fluoride, Sulfide, Nitrate, Sulfate, Selenate, Selenite, Phosphate, Phosphite, Arsenate, Arsenite, Chromate, Manganate, Permanganate, Borate, Molybdate, Wolframate von Di u. La. Lanthanoxychlorid, Lanthanjodid, Lanthancyanid; Didymnitrit u. -hypochlorit vgl. 148, 149.

148. **Cleve,** Ber. **1878,** 910; — Bull. soc. chim. [2] **29,** 492; — J. **1878,** 250:
Unzuverlässigkeit vieler Angaben von Frerichs u. Smith (147) vgl. 149.

149. **Frerichs**, Ber. **1878**, 1151; — J. **1878**, 251:
Erwiderung an Cleve 148.
150. **Delafontaine**, Arch. de Genève **61**, 273; Ann. chim. [5] **14**, 238; — J. **1878**, 255:
Terbium aus Samarskit; Darst. aus d. Ytterden d. Fällg. m. Natriumsulfat, frakt. Fällg. m. Oxals. aus salpeters. Lösg. u. frakt. Krist. des Formiats, Atomgew. Formiat, Acetat. (vgl. 144).
151. **Delafontaine**, C. r. **87**, 559; Ch. N. **38**, 202; — J. **1878**, 257:
Philippium, ein Begleiter d. Terbiums im Samarskit. Absorptionsspektr. Oxyd, Formiat, Acetat, Nitrat.
152. **Brown**, Ch. N. **38**, 269; — J. **1878**, 258:
Philippium im Sypilit.
153. **Delafontaine**, C. r. **87**, 632; Ch. N. 38, 223:
Decipium im Samarskit. Charakteristik d. Salze. Absorptionsspektrum.
154. **Delafontaine**, C. r. **87**, 634; — J. **1878**, 259:
Didym, Zweifel an seiner Einheitlichkeit auf Grund spektroskop. Beobacht. vgl. 62.
155. **Marignac**, Arch. de Genève **61**, 283; Ann. chim. [5] **14**, 247; Ch. N. **38**, 215. — Oeuvres compl. II, 669; — J. **1878**, 260:
Terbium, Abscheid. aus d. Gadoliniterden. Oxyd, Eigensch. Sulfat. (vgl. 144, 150).
156. **Marignac**, Arch. de Genève **64**, 87; C. r. **87**, 578; Oeuvres compl. II. 683; — J. **1878**, 260:
Ytterbium, Abscheid. aus der „Erbinerde“ d. Gadolinits d. frakt. Abtreibg. d. Nitrate. (Modifikat. d. Meth. v. Bahr u. Bunsen 105) Charakteristik des Oxyds u. der Salze. Atomgew.
157. **Soret**, Arch. de Genève **63**, 90; C. r. **86**, 1062; — J. **1878**, 182:
Erbium, Terbium u. Erde X (Holmium, Thulium?) 156. Ultraviol. Absorptionsspektren.
158. **Delafontaine**, C. r. **87**, 933; — J. **1878**, 261:
Ytterbium im Sypilit. 156.
159. **Smith**, C. r. **87**, 146; — J. **1878**, 262:
Neue Erde im Samarskit (s. 160 ff.).
160. **Smith** C. r. **87**, 148; Phil. Mag. [5] **6**, 238; Arch. de Genève **63**, 165; Ch. N. **38**, 61; — J. **1878**, 262:
Mosandrium, im Samarskit (s. 158, 161, 162, 163.
161. **Marignac**, C. r. **87**, 281; Arch. de Genève **63**, 172; Oeuvres compl. II, 679; — J. **1878**, 262:
Mosandrium, identisch m. Terbium (159, 160, 162, 163).

162. **Delafontaine**, C. r. **87**, 600; — J. **1878**, 262:
Mosandrium, identisch m. Terbium (159, 160, 161, 163).
163. **Smith**. C. r. **87**, 831; — J. **1878**, 262:
Mosandrium, Entgegnung (159, 160, 161, 162).
164. **Gerland**, Ch. N. **38**, 136; — J. **1878**, 262:
Seltene Erden in einem Vanadinerz.
165. **Stolba**, Ber. böhm. Ges. d. Wiss. **1878**; — J. **1878**, 1059:
Cer, Abscheid. m. Zinkoxyd u. Kaliumpermanganat.

1879.

166. **Kopp**, Ber. **1879**, 868; — J. **1879**, 15:
Didymsulfat u. Kadmiumsulfat sind nicht isomorph. vgl. 85.
167. **Soret**, C. r. **88**, 422; — J. **1879**, 164:
Didym. Verschiedenheiten im Absorptionsspektrum in Präparaten verschiedener Provenienz. Vgl. 154.
167a. **Soret**, C. r. **88**, 1077; — J. **1879**, 149:
Fluorescenz von Lösungen seltener Erden.
168. **Smith u. Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **88**, 1167; — J. **1879**, 164:
Didym, Erbium. Einfl. eines Säureüberschusses auf die Absorptionsspektr. d. Salze. Vgl. 107.
169. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **88**, 322; — J. **1879**, 165, 244:
Didym. Gleichartigkeit des Spektrums, unabhängig von der Provenienz. Vgl. 154, 167.
170. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **88**, 323; — J. **1879**, 165:
Neue Erde im Didym d. Samarskits, (Samarium) Funken- und Absorptionsspektrum.
171. **Cossa**, Gazz. chim. ital. **9**, 118; Ber. **1879**, 683; Zeitschr. Krist. **3**, 447; — J. **1879**, 241:
Ceriterden in versch. Mineralien u. natürl. Ablagerungen. Vgl. 145.
172. **Humpidge u. Burney**, J. Chem. Soc. **35**, 111; — J. **1879**, 242:
Erbium u. Yttrium, Litteraturzusammenst., Erbium, Atomgew.
173. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **88**, 1342; — J. **1879**; 242:
Ytterbium, Funkenspektrum. Vgl. 156.
174. **Nilson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1879**, No. 3; Ber. **1879**, 551; C. r. **88**, 642; — J. **1879**, 242:
Ytterbium (156), Atomgew. Andeutung f. d. Exist. einer neuen Erde in den Yttererden (s. 175).
175. **Nilson**, Ber. **1879**, 554; C. r. **88**, 645; — J. **1879**, 243:
Scandium, Abscheid. aus der Erbinerde des Euxenits u. Ga-

dolinits durch partielle Zers. d. Nitrate. Funkenspektr. nach Thalén 223. Charakterisierung d. neuen Erde (174).

176. **Cleve**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1879**; C. r. **89**, 419; Bull. soc. chim. [2] **31**, 486; Ch. N. **40**, 159; — J. **1879**, 244: Scandium, Vorkommen im Gadolinit u. Yttrotitanit (Keilhauit).

177. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **89**, 212; — J. **1879**, 244: Samarium, neue Erde aus Samarskit. Absorptionsspektr. Vgl. 170.

178. **Cleve**, C. r. **89**, 478; Ch. N. **40**, 125; — J. **1879**, 244: Thulium, Holmium, Abscheid. aus d. Erbinerde. Spektra (Thalén 223).

179. **Smith**, C. r. **89**, 480; Ch. N. **40**, 126; — J. **1879**, 246: Kritische Bemerkungen zu 178.

180. **Soret**, C. r. **89**, 521; Ch. N. **40**, 147; — J. **1879**, 246: Priorität betr. die spektroskop. Entdeck. d. Holmiums (Erde X 157, ident. m. Philippium 151 u. Thulium (vgl. 178).

181. **Cleve**, C. r. **89**, 708; Ch. N. **40**, 224; — J. **1879**, 146: Thulium, Holmium. Anerkennung d. Priorität Sorets 180, 178.

182. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **89**, 516; Ch. N. **40**, 147; — J. **1879**, 246: Bestätig. v. 178 u. 180.

183. **Stolba**, Ber. böhm. Ges. Wiss. **1879**, 11; — J. **1879**, 1044: Cer. Best. d. Oxalats m. $KMnO_4$.

183a. **Bührig**, Dingl. pol. J. **231**, 77: Cer als Oxydationsmittel für Anilinschwarz (126a).

1880.

184. **Soret**, C. r. **91**, 378; — J. **1880**, 209: Absorptionsspektra v. Erbium, Holmium, Samarium (177), letzteres ident. mit $Y\beta$ (Marignac), vielleicht auch mit Decipium (153).

185. **Thalén**, C. r. **91**, 326; J. **1880**, 210: Emissionsspektra v. Erbium (125) 223, Ytterbium (173).

186. **Thalén**, C. r. **91**, 376; J. **1880**, 211: Absorptionsspektrum v. Thulium 178.

187. **Thalén**, C. r. **91**, 45; — J. **1880**, 212: Funkenspektrum v. Sc. (154).

188. **Cossa**, Gazz. chim. ital. **10**, 465; — J. **1880**, 293: Vorkommen d. selt. Erd. in Aschen, Harn, Mineralien (145, 171).

189. **Cossa**, Gazz. chim. ital. **10**, 467; — J. **1880**, 293: Didymwolframat (171), Wertigkeit von Di.

190. **Cossa u. Zecchini**, Gazz. chim. ital. **10**, 225; Ber. **1880**, 1861; — J. **1880**, 294:
Cerwolframat (189), Wertigk. von Ce.

191. **Marignac**, Arch. de Genève [3] 413; C. r. **90**, 899; Ann. chim. phys. [5] **20**, 535; Oeuvres compl. II, 692; — J. **1880**, 294:
Samarskiterden, Nitratzers. u. Frakt. m. K_2SO_4, $Y\alpha$ (Gadolinium) u. $Y\beta$ (Samarium, 184), Sulfat v. Sa.

192. **Delafontaine**, C. r. **90**, 221; — J. **1880**, 296;
Die Homogenität d. Gadolinit u. Samarskiterden.

193. **Delafontaine**, Arch. de Genève [3] **3**, 246; — J. **1880**, 297:
Philippium (?) aus Euxenit. Äquival. v. Ph. (151).

194. **Delafontaine**, Arch. de Genève [3] **3**, 250; — J. **1880**, 298:
Decipium aus Samarskit. Trg. v. Di. Absorptionsspekt. Salze (153, 184).

195. **Nilson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1880**, Nr. 6; Ber. **1880**, 1430 u. 1439; C. r. **91**, 56 u. 118; J. **1880**, 299:
Ytterbium, Scandium aus Euxenit (174, 175); Nitratzers., Salze, Atomg., Wertigk.

196. **Cleve**, C. r. **91**, 328; — J. **1880**, 304:
Thulium. Charakteristik, Absorptionsspekt., Salze, Atomg. (178).

197. **Cleve**, C. r. **91**, 381; — J. **1880**, 304;
Erbium, Charakteristik, Atomg., Salze (178).

198. **Stolba**, Ch. N. **41**, 31; — J. **1880**, 1178:
Siehe 183.

198a. **Soret**, Arch. de Genève [3] **4**, 261; — **1880**, 214:
Ultraviol. Absorptionsspektra.

199. **Nilson u. Petterson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **37**, No. 1; Ber. **1880**, 1459; C. r. **91**, 232; — J. **1880**, 237:
Molekularwärme u. Molekularvolumina d. selt. Erd. u. ihrer Sulfate.

1881.

200. **Mendelejeff**, Journ. russ. chem. Ges. **1881**, **13**, 517; Ber. **1881**, 2821; — J. **1881**, 8:
Scandium u. Ytterbium im period. System.

201. **Crookes**, Proc. Roy. Soc. **32**, 256; Ch. N. **43**, 237; C. r. **92**, 1281; Ann. chim. phys. [5] **23**, 555; — J. **1881**, 130:
Phosphoreszenzspektra.

201a. **Brauner u. Watts**, Ber. **1881**, 48; Phil. Mag. **11**, 60; — J. **1881**, 35:
Molekularvolumina im Zusammenh. m. d. period. Syst.

202. **Löw**, Ber. **1881**, 1144 u. 2441; J. **1881**, 173, 174:
Certetrafluorid (?) im Flufsspate von Wölsendorf.
203. **Brauner**, Ber. **1881**, 1944; J. **1881**, 173:
Certetrafluorid u. Kaliumcertetrafluorid.
204. **Brauner**, Bericht über die Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte in Salzburg **1881**, Chem. Z. **1881**, 791; J. **1881**, 220:
Certetrafluorid, Valenz des Cers. u. das period. Syst.
205. **Delafontaine**, C. r. **93**, 63; Ch. N. **44**, 67; J. **1881**, 220:
Samarium. Abscheidung aus Decipium. Samarium ident. mit Yβ (Marignac) (153, 177, 191, 192, 194).

1882.

206. **Cleve**, C. r. **95**, 1225; — J. **1882**, 15:
Yttrium, Atomgewicht.
207. **Roscoe u. Schuster**, J. Chem. Soc. **41**, 283; — J. **1882**, 178:
Terbium, Funkenspektrum.
208. **Hartley**, J. Chem. Soc. **41**, 202; J. **1882**, 281:
Cer, Funkenspektrum, Reaktion mit Ammoniumacetat u. H_2O_2, Cero- u. Ceriphosphat.
209. **Brauner**, Ber. Akad. Wien (2. Abt.) **84**, 1165; Monatsch. **3**, 1; Ber. **1882**, 109, 115; J. Chem. Soc. **41**, 68; Ch. N. **46**, 249; Bull. soc. chim. **38**, 176; — J. **1882**, 282:
Ceritmetalle, Kritik der Trennungsmethoden, Certetrafluorid u. Kaliumcertetrafluorid (203, 204). — Didym, Atomgew., Didymsuperoxyd, Didymkaliumsulfat, Didymkaliumfluorid. — Lanthan, Atomg. Stellg. der selt. Erden im period. Syst.
210. **Brauner**, Ber. Akad. Wien (2. Abt.) **86**, 168; Monatsh. **3**, 486; Journ. Chem. Soc. **43**, 278; Ch. N. **46**, 16; — J. **1882**, 285:
Didym, Reindarst., Atomg., Abscheidung von Diγ. Farbe des reinen Di_2O_3 (211, 212).
211. **Cleve**, C. r. **94**, 1528; Ch. N. **45**, 273; — J. **1882**, 286:
Didym, Reindarst., Abscheidg. v. Lanthan.
212. **Cleve**, C. r. **95**, 33; Ch. N. **46**, 43; — J. **1882**, 287:
Didym (vgl. 21).
213. **Roscoe**, Ber. **1882**, 1274; J. Chem. Soc. **41**, 277; — J. **1882**, 287:
Philippium (151) vielleicht ein Gemenge von Terbium u. Yttrium.
214. **Mendelejeff**, Bull. soc. chim. [2] **38**, 139; — J. **1882**, 287:
Einreihung der selt. Erd. in das period. Syst.

215. **Nilson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **39**, No. 7; Ber. **1882**, 2519; C. r. **95**, 729; J. **1882**, 352:
Thorium, Sulfat, Atomgew. (132), Dioxyd, spez. Gew.

216. **Nilson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **39**, No. 7; Ber. **1882**, 2537; C. r. **95**, 727; — J. **1882**, 353:
Thorium, Metall, Darst. Eigenschaften.

217. **Stolba**, Chem. Centralbl. **1882**, 826; J. **1882**, 1286:
Cer, Didym, Lanthan, Analyse d. Oxalate m. $KMnO_4$.

1883.

218. **Cleve**, Bull. soc. chim. [2] **39**, 151; — J. **1883**, 36:
Lanthan, Atomgew. (128, 209).

219. **Cleve**, Bull. soc. chim. [2] **39**, 287; — J. **1883**, 37:
Didym, Atomgew. (210, 211).

220. **Cleve**, Bull. soc. chim. [2] **39**, 287; — J. **1883**, 37:
Yttrium, Atomgew. (124).

221. **Nilson**, Ann. chim. phys. [5] **30**, 563; — J. **1883**, 46:
Thorium. Ausführliche Wiedergabe von 215, 216.

222. **Thalén**, Öfv. Sv. Vet. Förh. **40**, No. 7; Wiedem.-Ann., Beibl. **7**, 893; J. **1883**, 244:
Didym, Samarium, Spektra.

223. **Thalén**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **38**, No. 6; Journ. Phys. [2] **35**, 446; Ber. **1883**, 776; Ch. N. **47**, 217; — J. **1883**, 244:
Scandium, Yttrium, Erbium, Thulium, Funkenspektra.

224. **Nilson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **40**, No. 1; C. r. **96**, 346; Ber. **1883**, 153; Ch. N. **47**, 122; — J. **1883**, 118:
Thorium, spezif. Wärme.

225. **Crookes**, Trans. Roy. Soc. **174**, III, 891; Ch. N. **47**, 261; **49**, 159, 169, 181, 194, 205; Proc. Roy. Soc. **35**, 262; — J. **1883**, 248:
Yttrium, Phosphoreszenzspektrnm (201).

226. **Debray**, C. r. **96**, 828; Ch. N. **47**, 199; — J. **1883**, 353:
Cer, Abscheidg. durch Schmelzen d. Nitrate m. Kaliumnitrat.

227. **Brauner**, J. Chem. Soc. **43**, 278; — J. **1883**, 354:
Fortsetzg. v. 209, 210. Cer, Abscheidg. v. Didym als bas. Nitrat. Didym, Trg. von Lanthan, Samarium u. den Yttererden, Atomgew.

228. **Auer v. Welsbach**, Monatsh. **4**, 630; Wien. Akad. Ber. (2. Abt.) **88**, 332; — J. **1883**, 357:
Yttererden, Scheidg. durch bas. Verf. (Zusatz. d. Oxyde zur Nitratlösg.). Spektralanalytisches. Funkenerzeugung.

229. **Roscoe**, Monit. scientif. [3] **13**, 246; — J. **1883**, 361:
Philippium. Ausführl. Wiedergabe v. 213.

230. **Cleve**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **40**, No. 7; C. r. **97**, 94; Ch. N. **48**, 39, 74; J. Chem. Soc. **43**, 362; — J. **1883**, 361:
Samarium, Reindarst., Trg. v. Didym und von Yα (MARIGNAC 191). Atomgew., Oxyd, Salze.

231. **Nilson**, Ann. chim. phys. [5] **30**, 568; Monit. scientif. [3] **13**, 235; — J. **1883**, 409:
Thorium, Metall., zusammenfassende Mitteilg. 215, 216, 221.

232. **Nilson**, C. r. **96**, 346; Ch. N. **47**, 122; J. **1883**, 409:
Thorium, Metall, Kristallform, spez. Gew., spez. Wärme.

233. **Demarçay**, C. r. **96**, 1860; Ch. N. **48**, 49; — J. **1883**, 409:
Thoriumsulfate, Löslichkeit d. Hydrate (86, 89).

234. **Smith**, Am. Chem. J. **5**, 44, 73; Ch. N. **48**, 13, 29; — J. **1883**, 1561:
Scheidung der Erden im Samarskit.

235. **Stolba**, Chem. CBl. **1883**, 312; — J. **1883**, 1563:
Cer, maſsanalyt. Best. m. $KMnO_4$ (217).

1884.

236. **Robinson**, Roy. Soc. Proc. **37**, 150; Ch. N. **50**, 251; — J. **1884**, 49:
Cer, Atomgewicht.

237. **Auer v. Welsbach**, Monatsh. f. Ch. **5**, 1; Wien. Akad. Ber. (II. Abt.) **88**, 1237; — J. **1884**, 391:
Funkenspektra, Erzeugung sehr heller (228).

238. **Auer v. Welsbach**, Monatsh. f. Ch. **5**, 508; Wien. Akad. Ber. (II. Abt.) **90**, **337**; — J. **1884**, 392:
Cer, Abscheidg. als basisches Nitrat, Reinigung durch Umkristallisieren von Ceriammoniumnitrat. Weitere Ausbildung des „basischen" Verfahrens. (Zusatz der Oxyde zur Lösung der Nitrate) zur Scheidg. d. Cerit- u. der Yttererden (228).

239. **Cossa**, C. r. **98**, 990; J. pr. Ch. [2] **29**, 383; — J. **1884**, 395.
Didymmolybdat, isomorph. m. Bleimolybdat; Wertigkeit d. selt. Erd. 189, 190.

240. **Högbom**, Ofv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1884**, No. 5; Bull. soc. chim. [2] **42**, 2; J. **1884**, 396:
Wolframate d. selt. Erd., Doppelsalze m. Natriumwolframat. Wertigk. d. selt. Erd.

241. **Haushofer**, Sitzungsber. d. bayr. Akad., XIII, 436; Ber. Ref. **1884**, 182; — J. **1884**, 1551:
Mikrochemische Analyse d. selt. Erd.

242. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **99**, 525; — J. **1884**, 1594:
Thorium, Trg. von Cer mit met. Kupfer.

1885.

243. **Troost**, C. r. **101**, 360; — J. **1885**, 46:
Thoriumchlorid, Dampfdichte, entsprechend $ThCl_4$ im Gegensatz zu Nilson (224, 232).

244. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **100**, 607; — J. **1885**, 318:
Samarium, Spektrum, darin Yα (170, 177).

245. **Crookes**, C. r. **100**, 1380; Roy. Soc. Proc. **38**, 414; Ch. N. **51**, 301; — J. **1885**, 331:
Yttriumsulfat, Samariumsulfat, Kathodolumineszenzspektra. Einflufs v. Beimengungen (201, 225).

246. **Crookes**, C. r. **100**, 1495; — J. **1885**, 332:
Kathodolumineszenzspektrum einer Mischung von Yttrium- u. Samariumoxyd.

247. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **100**, 1437; **101**, 552, 588; Ch. N. **52**, 4, 290, 299; — J. **1885**, 322:
Fluoreszenz- und Lumineszenzspektra d. selt. Erd. Polemik gegen Crookes 245.

248. **Lommel**, Wiedem. Ann. [2] **24**, 288; — J. **1885**, 333:
Fluoreszenz u. Absorption von Didymglas.

249. **Brauner**, Ber. Akad. Wien, **92** [Abt. II] 814; Monatsh. f. Ch. **6**, 785; J. Chem. Soc. **47**, 879; — J. **1885**, 32, 477:
Cer, Reindarst., Fällg. als basisches Nitrat, Atomgew., Kritik früherer Bestimmungen (vgl. Robinson 236).

250. **Auer v. Welsbach**, Monatsh. f. Ch. **6**, 477; Wien. Akad. Ber. **1885** (II. Abt.), 317; — J. **1885**, 477:
Didym, Spaltung in Neodidym u. Praseodidym d. Fraktionierung der Ammonium- u. Natriumdoppelnitrate. Spektra von Nd und Pr, Oxyde, Atomgewichte.

251. **Cleve**, Ch. N. **52**, 227, 255, 264, 278, 291; Bull. soc. chim. [2] **43**, 359. New researches on the compounds of didymium pres. to the Roy. Soc. Sc. of Upsala 20. März 1885; — J. **1885**, 480:
Didym, Ausführl. Monographie über die nunmehr von Samarium freien Verbindungen. Trg. v. Di u. Sa durch Fraktionierung m. NH_3; Oxyd, Farbe dess. (vgl. 201), Salze (129, 211, 250).

252. **Cleve**, Ch. N. **51**, 145; Bull. soc. chim. [2] **43**, 162; Contributions to the knowledge of Samarium, pres. to the Roy. Soc. of Sc. of Upsala 13. Febr. 1885. — J. **1875**, 485:
Samarium, Ausführl. Monographie. Oxyd, Salze, Vervollständigung v. 230.

253. **Cleve**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1885**, No. 1, 3; Bull. soc. chim. [2] **43**, 53; — J. **1885**, 491:
Superoxydhydrate d. selt. Erd.

254. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **100**, 605; Ch. N. **51**, 148; — — J. **1885**, 493:
Cer, Thorium, Superoxydhydrate. Reaktion auf Cer (vgl. Hartley 208).

255. **Didier**, C. r. **100**, 1461; **101**, 882; — J. **1885**, 494:
Sulfide v. Cer u. Lanthan, Cerchlorid, Ceroxychlorid, Cersilicat, Cerchlorosilicat.

256. **Troost**, C. r. **101**, 210; — J. **1885**, 497:
Thorium, Phosphat, Wertigkeit (243).

257. **Smith**, Ch. N. **51**, 289; — J. **1885**, 1931:
Samarskit, Methoden d. Analyse.

1886.

258. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 395, 483; — J. **1886**, 47:
Terbium, Darst. d. Fraktion m. NH_3 u. K_2SO_4, Atomgew.

259. **Nordenskiöld**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1887**, No. 7; C. r. **103**, 795; Ch. N. **54**, 241; — J. **1886**, 57:
Verteilung der Yttererden in den Mineralien.

260. **Becquerel**, C. r. **102**, 1352; Ch. N. **54**, 19; — J. **1886**, 305:
Didym, Änderung des Absorptionsspektrums mit der Konzentration.

261. **Crookes**, Roy. Soc. Proc. **40**, 77; Ch. N. **53**, 75; C. r. **102**, 506; — J. **1886**, 307:
Lumineszenzspektr. d. Erbinerde.

262. **Crookes**, Roy. Soc. Proc. **40**, 236; Ch. N. **53**, 133; C. r. **102**, 646; — J. **1886**, 307:
Lumineszenzspektr. v. $Y\alpha$.

263. **Crookes**, Roy. Soc. Proc. **40**, 502; Ch. N. **54**, 13; — J. **1886**, 308:
Neue Elemente im Gadolinit u. Samarskit, Lumineszenzspektra.

264. **Crookes**, Ch. N. **54**, 27; — J. **1886**, 308:
Dydym, Absorptionsspektrum.

265. **Crookes** Ch. N. **54**, 39; — J. **1886**, 308:
Yttrium, Lumineszenzspektr. Komplexe Natur derselben.

266. **Crookes**, Ch. N. **54**, 28, 40, 54, 63, 76; — J. **1886**, 308:
Samarium. Spektrum.

267. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 153; Ch. N. **53**, 63; — J. **1886**, 308:
Terbiumgruppe, Spektrum, Komponenten vgl. Crookes 261 bis 266.

268. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 899; **103**, 113; Ch. N. **53**, 217; — J. 1886, 308:
$Z\alpha$, $Z\beta$ Spektrum ($Z\gamma$) vgl. Crookes 241, 268.

269. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 1536; Ch. N. **54**, 15; — J. **1886**, 308:
Yttrium, Spektrum, Natur desselben, vgl. Crookes 261—266.

270. **Demarçay**, C. r. **102**, 1551; — J. **1886**, 311:
Linien neuer Elemente in den Spektr. v. Samarium (S_1) u. Didym. (170, 177, 244).

271. **Humpidge**, Ch. N. **53**, 154; — J. **1886**, 311:
Didym u. Erbium, Spektr.

272. **Hartley**, Ch. N. **53**, 179; — J. **1886**, 311:
Bezieht sich auf 271.

273. **Didier**, C. r. **102**, 823; — J. **1886**, 400:
Cerchlorowolframat, Cerwolframat, Cermolybdat.

274. **Cossa**, C. r. **102**, 1315; — J. **1886**, 401:
Prioritätsreklamation gegen 273. Vgl. 189, 190. Eigensch. Kristallogr. der Cerwolframate u. -molybdate.

275. **La Valle**, Atti Linc. **1886**, 320; Gazz. chim. **16**, 334; **Ber. 1886**, Ref. 536; J. **1886**, 402, vgl. auch Radominski **Bull.** soc. chim, [2], **23**, 194:
Cerwolframat -molydat. Kristallogr.

276. **Morton**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1885**, 189; **Z. Krist. 12**, 517; — J. **1886**, 402:
Didym. Salze. Kristallogr. 251.

277. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 398; — J. **1886**, 402:
Fraktionirg. d. selt. Erd. m. K_2SO_4.

278. **Robinson**, Ch. N. **54**, 229; — J. **1886**, 402.
Cer, Dioxyd, Farbe. Atomgew.

279. **Cleve**, Ch. N. **53**, 30, 45, 67, 80, 91, 100; — J. **1886**, 403:
Samarium, Ausführl. Wiedergabe v. 252.

280. **Crookes**, C. r. **102**, 1464; J. **1886**, 403:
Samarskiterden, Lumineszenzspektr. Neue Linie. (245, 248).

281. **Crookes**, Ch. N. **54**, 39, 155. — J. **1886**, 403:

Yttrium $Y\alpha$, Samarium, angebl. Zerlegbarkeit dieser Erden in mehrere Komponenten auf Grund der Lumineszenzspektra.

282. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **103**, 627; — J. **1886**, 404:
Yttrium. gegen 281. Die von $Z\alpha$ u. $Z\beta$ (268) u. von Samarium gereinigte Yttererde ist einheitlich.

283. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 1003, 1005; Ch. N. **53**, 265; — J. **1886**, 404:
Holmium, (Cleve 178) (Soret 180) nicht einheitlich Dysprosium.

284. **Marignac**, C. r. **102**; — J. **1886**, 406:
Gadolinium, endgültig für „$Y\alpha$".

285. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 647; — J. **1886**, 406:
Mosandrium (Smith 159), besteht wahrscheinl. aus Gadolinium u. Terbium.

286. **Linnemann**, Monatsh. f. Ch. **7**, 121; — J. **1886**, 406:
Austrium im Orthit.

287. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **102**, 1436; J. **1886**, 407:
Austrium (286) wahrscheinl. ident. m. Gallium.

288. **Strohecker**, J. pr. Ch. [2] **33**, 132; vgl. ibid. **33**, 260; Ber. **1886**, 1099; Ch. N. **54**, 7; — J. **1886**, 407:
Seltene Erden im Ton.

289. **Blomstrand**, J. pr. Ch. [2] **33**, 483; — J. **1886**, 407:
Gegen 288.

290. **Johnson**, Ch. N. **54**, 88; — J. **1886**, 407:
Seltene Erden in der Magnesia?

291. **Pringle**, Ch. N. **54**, 167; — J. **1886**, 407:
Neue (?) Erden in einem Eisenerz.

292. **Troost u. Ouvrard**, C. r. **102**, 1422; — J. **1886**, 453:
Thorium-Kaliumphosphate, Thorerde, kristallisierte.

292a. **Rammelsberg**, Berl. Akad. Ber. **1886**, 603:
Isomorphie von Thoriumsulfat u. Uranosulfat.

1887.

293. **Rammelsberg**, Berl. Akad. Ber. **1887**, 549; — J. **1887**, 54:
Mengenverhältnis d. Yttererden in den Mineralien, gegen 259.

294. **Krüſs u. Nilson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1887**, Nr. 5; Ber. **1887**, 1665; — J. **1887**, 55:
Thorium, Dampfdichte d. Chlorids $ThCl_4$ entsprechend, im Gegens. zu Troost (224, 231, 243, 256). Sulfate, Atomgew.

295. **Krüſs u. Nilson**, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 301; — J. **1887**, 69:
Thorium, Dampfdichte d. Chlorids s. 294.

296. **Becquerel**, C. r. **104**, 165, 169, 777; — J. **1887**, 352:
Didym, Absorptionsspektrum, Verschiebung d. Banden in Lösungen.

297. **Thompson**, Ch. N. **55**, 227; — J. **1887**, 353:
Didym, Absorptionsspektr. Zusammenges. Natur d. Didyms.

298. **Demarçay**, C. r. **104**, 580; — J. **1887**, 353:
Ceriterden Spektra. Forts. v. 270.

299. **Demarçay**, C. r. **105**, 276; — J. **1887**, 353:
Praseodym, Neodym, Absorptionsspektra (270, 298).

299a. **Crookes**, Chem. N. **55**, 83, 95; — J. **1887**, 5:
Genesis der Elemente. (A lecture delivered before the Royal Instit.)

300. **Crookes**, Roy. Soc. Proc. **42**, 111; Ch. N. **55**, 107, 119, 131; — J. **1887**, 355:
Lumineszenzspektra. Zusammenges. Natur d. Yttriums (281, 282). Spekulationen über die Spaltbark. d. Elemente. „Metaelemente".

301. **Crookes**, Ch. N. **56**, 62, 81; — J. **1887**, 358:
Yttrium, Lanthan, Lumineszenzspektra (vgl. 225).

302. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **105**, 258, 301, 343, 784; — J. **1887**, 358:
Lumineszenzspektr. eines Gemisches v. Samariumoxyd u. Tonerde (vgl. CROOKES 245).

303. **Crookes**, Ch. N. **56**, 59, 72; — J. **1887**, 359:
Gegen 302.

303a. **Marignac**, Arch. de Genève **1887**, 373; Oeuvres compl. **II**, **811**:
Kritik der Ansichten von Crookes (299a) über die Genesis d. Elem.

304. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **105**, 347; — J. **1887**, 359:
Lumineszenz d. Gemische v. Tonerde m. selt. Erd. 302.

305. **Strohecker**, Arch. Pharm. [3] **25**, 775; — J. **1887**, 474:
Erwiderung auf 289 s. 288.

306. **Krüfs u. Nilson**, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **1887**, No. 6; Ber. **1887**, 2134; — J. **1887**, 474:
Absorptionsspektra d. selt. Erd. aus versch. Mineralien. „Jed. Absorptionsmaximum entspr. einem Element."

307. **Bailey**, Ber. **1887**. 2769; — J. **1887**, 474:
Einwendungen geg. 306.

308. **Krüfs u. Nilson**, Ber. **1887**, 3067; — J. **1887**, 475:
Antwort auf 307.

309. **Bailey**, Ber. **1887**, 3325; — J. **1887**, 475:
Duplik auf 308.

310. **Troost u. Ouvrard**, C. r. **105**, 30; — J. **1887**, 554:
Thorium-Natriumphosphate.

311. **Troost u. Ouvrard**, C. r. **105**, 255; — J. **1887**, 556:
Thorium, Silicate.

312. **Krüfs u. Nilson**, Oefvers. Sv. Vet. Akad. Förhandl. **1887**, Nr. 5, Ber. **1887**, 1676; — J. **1887**, 573:
Ytteriterden im Fergusonit.

312a. **Willgerodt**, J. pr. Chem. [2] **35**, 391; — J. **1887**, 618:
Metalle u. Chloride d. selt. Erd. als Halogenüberträger.

312b. **Loth. Meyer**, Ber. **1887**, 681; — J. **1887**, 379:
Cerchlorid aus Oxyd u. CCl_4.

1888.

313. **Brauner**, Journ. Chem. Soc. **53**, 257; — J. **1888**, 157:
Cerosulfate, Dichte d. Lösungen.

314. **Klüfs**, Lieb. Ann. **246**, 179; — J. **1888**, 477:
Cerdioxydhydrat, Reduktion d. Dithionsäure.

315. **Krüfs u. Nilson**, Ber. **1888**, 585; — J. **1888**, 563:
Erwiderung auf 309.

316. **Bailey**, Ber. **1888**, 1520; — J. **1887**, 563:
Gegen 315.

317. **Krüfs u. Nilson**, Ber. **1888**, 2019; — J. **1888**, 563:
Gegen 316.

318. **Kiesewetter u. Krüfs**, Ber. **1888**, 2310; — J. **1888**, 563:
Fortsetzg. v. 306.

319. **Ouvrard**, C. r. **107**, 37; — J. **1888**, 567:
Cer, Didym, Lanthan, Phosphate.

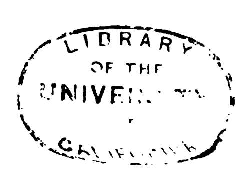
320. **Duboin**, C. r. **107**, 99; — J. **1888**, 568:
Yttrium, Oxyd u. Silicat, kristallisiert.

321. **Duboin**, C. r. **107**, 243; — J. **1888**, 569:
Yttrium, Chlorid, Bromid, Yttriumnatriumsulfid.

322. **Duboin**, C. r. **107**, 622; — J. **1888**, 570.
Yttrium, Phosphate u. Doppelphosphate.

322a. **Carnelley u. Walker**, J. Chem. Soc. **53**, 59; — J. **1888**, 458:
Cerdioxydhydrat, Entwässerung.

322b. **Williams**, Ch. N. **58**, 199; — J. **1888**, 1177:
Cerichinolinnitrat.



1889.

323. **Crookes**, Journ. Chem. Soc. **55**, 255. Ch. N. **60**, 27, 39, 51, 63; — J. **1889**, 315, 2393:
Vortrag d. neueren spektroskop. Unters. ü. d. selt. Erd. betr.

324. **Fievez u. van Aubel**, Arch. ph. nat. [3] **21**, 231; Bull. Acad. Belg. [3] **17**, 102; — J. **1889**, 319:
Didym, Absorptionsspektr., Lichtquelle, Dispersion u. Intensität d. Banden.

325. **Wyrouboff**, Bull. soc. chim. [3] **2**, 745; — J. **1889**, 464:
Saures Cerosulfat. Argumente für die Zweiwertigk. d. selt. Erden.

326. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **108**, 165; — J. **1889**, 465:
Gadolinium ist einheitlich, s. dagegen CROOKES 281.

327. **Troost u. Ouvrard**, Ann. chim. phys. [6] **17**, 227; — J. **1889**, 561:
Thoriumbromid. Ausführl. Mitteilg. ü. d. Phosphate und Silicate (s. 256, 292, 310, 311).

328. **Baker**, Am. chem. J. **11**, 138:
Thoriumchlorid.

328a. **Johnsson**, Ber. **1889**, 976; — J. **1889**, 415:
Metaphosphate v. Ce, La, Y, Th.

1890.

329. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **111**, 409; — J. **1890**, 95:
Gadolinium, Terbium, Atomgew.

330. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **111**, 472; — J. **1890**, 400:
Gadolinium, Funkenspektr.

331. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **110**, 24, 67; — J. **1890**, 402:
Samarium, $Z\alpha$, $Z\beta$, Lumineszenzspektr. Einflufs v. Beimengungen (302, 304).

332. **Winkler**, Ber. **1890**, 44, 120, 772, 2642; — J. **1890**, 417:
Yttriumoxyd, Lanthanoxyd, Redukt. m. Magnesium.

333. **Bettendorf**, Lieb. Ann. **256**, 159; — J. **1890**, 549 (I. Abhandl.):
Scheidg. der Erd. d. Orthits. Reindarst. d. Lanthans d. part. Zers. d. Nitrate u. Frakt. d. Ammoniumdoppelnitrate. Darst. v. Neodym u. Praseodym. Spektralanalyt. Andeutungen für die Spaltbark. d. letzteren. Lanthan, Atomgew., Funkenspektr. (THALÉN 125).

334. **Lecoq de Boisbaudran**, Bull. soc. chim. [3] **3**, 53; — J. **1890**, 553:
Entgegnung auf die Ausführ. v. CROOKES 323.

335. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **111**, 394; — J. **1890**, 553:
Gadolinium. Forts. v. 326. Trg. v. Samarium, Didym, $Z\beta$. Löslichk. d. selt. Erd. in Ammoniumacetat u. NH_3.

336. **Bakhuis-Roozeboom**, Arch. néerland. **24**, 233; Z. phys. Chem. **5**, 198; — J. **1890**, 230:
Thoriumsulfat und seine Hydrate. Löslichkeit, Existenzgebiete, Umwandlungspunkte.

1891.

337. **Vernon**, Phil. Mag. [5] **31**, 108; — J. **1891**, 93:
Kritik d. Theorie der „Metaelemente" v. CROOKES (300 ff.).

338. **Gladstone**, Journ. Chem. Soc. **59**, 589; Ch. N. **63**, 304; — J. **1891**, 338:
Cer, Didym Lanthan, Atomrefrakt.

339. **Haitinger**, Monatsh. f. Ch. **12**, 362; Wien. Akad. Ber. (Abt. IIa) **100**, 914; — J. **1891**, 347:
Diskontinuierl. Emissionsspektr. Nd- u. Pr-haltiger Tonerde (vgl. 103, 105).

340. **Wyrouboff**, Bull. soc. Min. — J. **1891**, 492:
Cerodoppelsulfate u. Selenate, Dithionat. Kristallogr. Messungen.

341. **Brauner**, Ber. **24**, 1328, Journ. Chem. Soc. **60**, 881; — J. **1891**, 84:
Lanthan, Atomgew (vgl. 342).

342. **Winkler**, Ber. **24**, 873; — J. **1891**, 494:
Cerdioxyd, Redukt. m. H. u. m. Magnesium, Cerhydrür, Ce_2O_3; Thoriumhydrür; Lanthanhydrür. Atomgew. v. Lanthan. (332).

343. **Krüfs**, Lieb. Ann. **265**, 1; — J. **1891**, 505:
Erbium, Didym. Trennungen d. Ammoniak, Anilin, Ammoniumkarbonat, Kaliumoxalat.

344. **Thompson**, Brit. Assoc. Cardiff-Meeting **1891**; Ch. N. **64**, 167; — CBl. **1891**, II., 792:
Spektralanalyt. Unters. d. Didyms aus verschied. Mineralien. Keine Verschiedenheiten (305, 306).

345. **Bettendorf**, Lieb. Ann. **263**, 164; — J. **1891**, 502, II. Abh.:
Forts. v. 333. Scheidg. v. Samarium, Didym, Gadolinium, Terbium d. part. Zers. d. Nitrate u. K_2SO_4-Fällg. Samarium, Reindarst., Spektrum. Lumineszenzspektra von Samarium- u. Lanthanoxyd.

1892.

346. **Schottländer**, Ber. **25**, 378; — CBl. **1892**, I, 521. I. Abh.:

Durcharbeitung u. Vervollkommnung d. Methoden v. **Auer** (237, 238, 250). Trg. v. Cer, Lanthan, Didym. Spaltg. d. Didyms.

347. **Schottländer**, Ber. **25**, 569; — CBl. **1892**, I, 661, II. Abh.: Spektrosk. u. spektrometr. Studien an den Didymkomponenten. Ablehnung der Theorie v. Krüss u. Nilson (306). Praseodymsuperoxyd. Andeutung für die Spaltbarkeit von Pr. s. 333.

348. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **114**, 575; — CBl. **1892**, I, 662: Samarium. Fraktionierg. m. NH_3. Zε eine neue Erde.

349. **Bettendorf**, Lieb. Ann. **270**, 376; — CBl. **1882**, II, 393, III. Abhandl.: (333, 345).
Gadolinium aus Orthit. Abscheidg. des Samariums u. Terbiums. Atomg., Spektr.

350. **Hillebrand u. Melville**, Am. Chem. Journ. **14**, 1; — CBl. **1892**, I, 554:
Thoriumsulfat, Isomorphism. m. Uransulfat.

351. **Forsling**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **18**, I, Nr. 4:
Didym, Samarium, Absorptionsspektra d. Salze.

1893.

352. **Forsling**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **18**, I, Nr. 10:
Didym, Praseodym, Samarium. Absorptionsspektra im ultravioletten Teile. 351.

353. **Nordenskiöld**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **17**, Afd. II, No. 1; J. pr. Ch. [2] **47**, 1; — CBl. **1893**, I, 338:
Yttererden, angebl. konstantes Mengenverhältnis in den Mineralien (259).

354. **Troost**, C. r. **116**, 1227; — CBl. **1892**, II, 191:
Thorium. Darst. von metallischem Thoriumkarbid.

355. **Troost**, C. r. **116**, 1428; — CBl. **1893**, II, 356:
Thoriumdioxyd. Darst. aus Thorit u. Orangit d. Verflüchtigen d. SiO_2.

356. **Krüſs**, Z. anorg. Chem. **3**, 44; — CBl. **1893**, I, 381:
Best. d. Äquivalentes d. selt. Erd. d. Wägung v. Oxyd u. Sulfat.

357. **Krüss**, Z. anorg. Chem. **3**, 60; CBl. **1893**, I, 382:
Elektrolyt. Fraktionierg. d. Chloridlösgn. selt. Erden.

358. **Hofmann u. Krüſs**, Z. anorg. Chem. **3**, 89; — CBl. **1893**, I, 462:
Kohle, Einwirkg. auf d. Lösgn. selt. Erd.

359. **Krüfs u. Loose**, Z. anorg. Chem. **3**, 92; — CBl. **1893**, I, 462:
Gadoliniterden, Fraktion. m. Kaliumchromat.
360. **Krüfs**, Z. anorg. Chem. **3**, 108; — CBl. **1893**, I, 462:
Fraktion. d. selt. Erd. m. Anilin (343).
361. **Hillebrand**, Bull. U. S. Geolog. Surv. **113**, 40; Z. anorg. Chem. **3**, 249; — CBl. **1893**, I, 925:
Thoriumdioxyd, isomorph. m. Urandioxyd. s. 292a.
362. **Aug. u. L. Lumière**, C. r. **116**, 574; — CBl. **1893**, I, 716:
Cerisalze, photograph. Eigenschaften.
363. **Krüfs u. Volk**, Z. anorg. Chem. **5**, 75; — CBl. **1893**, II, 747:
Thoriumsulfide.
364. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **116**, 611; — CBl. **1893**, I, 771:
Samarium, Fraktionierung m. NH_3 u. Oxals. Spektralbeobachtungen.
365. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **116**, 674; — CBl. **1893**, I, 817:
Samarium, Fortsetz. v. 364.
366. **Krüfs**, Z. anorg. Chem. **3**, 353; — CBl. **1893**, I, 925:
Erbium, durch Anilinfällungen zerlegbar.
367. **Hofmann u. Krüfs**, Z. anorg. Chem. **3**, 407; — CBl. **1893**, II, 14:
Holmium, Zerlegbarkeit.
368. **Hofmann u. Krüss**, Z. anorg. Chem. **4**, 27; — CBl. **1893**, II, 14:
Terbium, durch Anilinfällungen zerlegbar.
369. **Petterson**, Z. anorg. Chem. **4**, 1; — CBl. **1893**, II, 14:
Chloride d. selt. Erd. Darst. d. Einw. v. HCl auf die Oxyde im Kohlerohr.
370. **Demarçay**, C. r. **117**, 154; — CBl. **1893**, II, 355:
Samarium, unzerlegbar.
371. **Krüfs u. Loose**, Z. anorg. Chem. **4**, 161; — CBl. **1893**, II, 355:
Best. d. Äquivalents d. selt. Erd. titrimetrisch d. Fällg. m. Oxalsäure.
372. **Gibbs**, Am. Chem. Journ. **15**, 546; — CBl. **1894**, I, 180:
Notizen ü. d. im Cerit, Samarskit, Gadolinit, Fergusonit enthaltenen Oxyde.
373. **Jannasch, Locke u Lesinsky**, Z. anorg. Ch. **5**, 283; — CBl. **1884**, I, 13:
Thoriumoxyd. Darst. aus Thorit u. Orangit, Bromid, Jodid.
373a. **Rowland**, Astronomy snd Astrophysics **12**, 321:
Thorium, Yttrium, Spektrum.

1894.

374. **Bricout**, C. r. **118**, 145; — CBl. **1894**, I, 408:

Cer, Elektrolyt. Abscheidg. v. Cerichromat, Trg. v. La u. Di.

375. **Böttinger**, Z. anorg. Ch. **6**, 1; — CBl. **1894**, I, 720;
Thorium, Reinigung.

376. **Dennis** u. **Kortright**, Am. Chem. Journ. **16**, 79; Z. anorg. Chem. **6**, 35; — CBl. **1894**, I, 720:
Thorium, Abscheidg. m. Stickstoffwasserstoff.

377. **Jannasch**, Z. anorg. Chem. **6**, 175; — CBl. **1894**, I, 820:
Prioritätsreklamation gegenüber 375.

378. **Krüfs**, Z. anorg. Ch. **6**, 49; — CBl. **1894**, I, 721:
Thoriumsulfide (363).

379. **Volck**, Z. anorg. Chem. **6**, 161; — CBl. **1894**, I, 819:
Thoriumphosphate u. Vanadate.

380. **Rowland**, John Hopkins Univ. Circul. Mai **1894**; Ch. N. **70**, 68; — CBl. **1894**, II, 516:
Spekulationen ü. d. zusammenges. Natur d. selt. Erd.; Ferrocyankalium als Trennungsmittel.

381. **Dennis** u. **Magee**, J. Am. Chem. Soc. **16**, 649; Z. anorg. Chem. **7**, 250; — CBl. **1894**, II, 773:
Cer, Abscheidg. durch Schmelzen d. Nitrate m. K-Na-Nitrat (Debray 226). Cerchlorid, Zusammens., Kristallogr., Cerihydroxyde.

381a. **Gibbs**, Proc. Am. Akad. of Arts and Sc. **28**, 260; Am. Chem. J. **15**, 546; Z. anorg. Chem. **6**, 78 (Ref.):
Fraktionierg. d. Erden m. Oxalsäure, m. Alkalisulfat, durch Erhitzen d. Chloride.

382. **Locke**, Z. anorg. Chem. **7**, 345; — CBl. **1894**, II, 962:
Thoriummetaoxyd.

383. **Witt**, Chem. Ind. **1894**, 120:
Industrie d. selt. Erd. in den Vereinigt. Staat: Abscheidg. d. Thoriums mit Natriumkarbonat.

383a. **Lunge**, Z. angew. Chem. **1894**, 3, 42:
Selt. Erd. auf der Weltausstellung in Chicago.

384. **Crookes**, Ch. N. **70**, 81; — CBl. **1894**, II, 668:
Gegen 380.

385. **Bokorny**, Chem. Ztg. **18**, 1739; — CBl. **1894**, II, 999:
Toxikologische Notizen, Cer, Thorium.

385a. **Gentsch**, Journ. Gasbel. **37**, 193:
Gasglühlicht, Geschichte.

1895.

386. **Jones**, Am. Chem. Journ. **17**, 154; — CBl. **1895**, I, 771:

Yttrium, Atomgew., gereinigt nach ROWLANDS Methode (380, 384).

387. **Schützenberger**, C. r. **120**, 663; — CBl. **1895**, I, 871:
Cer, Reindarst. aus Cerit, Atomgew., Cerdioxyd, Zusammens.-Eigensch. Gegenw. einer das Cer begleitenden fremden Erde im Cerit.

388. **Schützenberger**, C. r. **120**, 962; — CBl. **1895**, II, 14:
Forts. v. 387. Bestätig. der Anwesenheit einer neuen Erde im Cerit.

389. **Schützenberger**, C. r. **120**, 1143; — CBl. **1895**, II, 152:
Anwendg. der fraktion. Schmelzg. d. Nitrate auf die Scheidg. von Didym u. Lanthan.

390. **Brauner**, Ch. N. **71**, 283; — CBl. **1895**, II, 284:
Prioritätsreklamation gegenüber SCHÜTZENBERGER (387, 388). Metacer. Cerocerisulfat, Zusammens., Analyse, Synthese. Spaltung d. Cers., Atomgew.

391. **Brauner**, Akad. des Sc. de l'emper. François Joseph. I. Prague. Bull. internat. Classe des sciences mathém. et nat. **1895**:
Cerocerisulfat, Analyse, Synthese. Cer, Atomgew. Stellg. d. selt. Erd. im period. Syst. (s. 390).

392. **Palmer**, Am. Chem. Journ. **17**, 374; — CBl. **1895**, II, 14:
Thorium, Chromate.

393. **Smith u. Harris**, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 654; — CBl. **1895**, II, 590:
Thoriumchlorid aus Oxyd u. PCl_5.

393a. **Wiedemann** u. **Schmidt**, Z. phys. Chem. **18**, 529:
Lumineszenz von Oxyden und von festen Lösungen ders.

394. **Thesen**, Chem. Ztg. **1895**, 2254:
Thoriumnitrat, technische Darst.

395. **Ling**, Chem. Ztg. **1895**, 1468:
Thorium, Monazitsand, Analyse.

396. **Drofsbach**, Journ. Gasbel. **38**, 481; — CBl. **1895**, II, 667:
Gasglühlichtoxyde, Chemie u. Theorie d. Gasglühlichtes.

397. **Drofsbach**, Journ. Gasbel. **38**, 581:
Fortsetz. v. 396.

398. **St. John**, Ann. d. Phys. **56**, 433; Journ. Gasbel. **1896**, 427:
Glühkörper, Lichtemissionsvermögen.

399. **Gray**, Chem. Ztg. **1895**, 705:
Thorium, Monazitsand.

400. **Gray**, Z. prakt. Geol. **1895**, 219; Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1895**, 410:
Gasglühlicht.

401. **Gentsch**, Dingl. pol. J. **295**, 193, 217, 241, 265; Journ. Gasbel. **38**, 395; **40**, 34:
Gasglühlicht, zusammenfassende Darstellung.

402. **Glinzer**, Z. angew. Chem. **1895**, 185; — CBl. **1895**, I, 904:
Gasglühlicht.

403. **Bunte**, Journ. Gasbel. **38**, 545, 561:
Gasglühlicht, Theorie.

404. **Nitze**, Sixteenth Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. **1894—1895**, pt. 4, 667; — CBl. **1895**, I, 1077; **1896**, I, **665**; **1897**, II, 1112:
Monazitsand.

405. **Westphal**, Journ. Gasbel. **38**, 363; — CBl. **1895**, II, 667:
Gasglühlicht, Theorie.

406. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **121**, 709; — CBl. **1896**, I, 15:
$Z\delta$, ein wahrscheinl. neues Elem. in den Terbinerden.

407. **Hitchcock**, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 520; CBl. **1895**, II, 284:
Neodym, Praseodym, Molybdate und Wolframate.

408. **Boudouard**, C. r. **121**, 273; — CBl. **1895**, II, 501:
Monazitsande v. Carolina. Zusammensetz.

409. **Pettersson**, Svensk Kem. Tidsskr. **6**, 176; Ber. **28**, 2419; — CBl. **1895**, II, 960:
Yttriumkarbid, Lanthankarbid, Elektrolyt. Reduktion d. Oxyde in Kohletiegeln. Chloride, Darst. aus d. Karbiden.

409a. **Retgers**, Z. physik. Chem. **16**, 651:
Stellg. d. selt. Erd. im period. Syst.

1896.

410. **Jones u. Allen**, Am. Chem. Journ. **18**, 321; — CBl. **1896**, I, 1154:
Yttriumsulfat, Elektrische Leitfähigk. der Lösg.

411. **Moissan**, C. r. **122**, 357; — CBl. **1896**, I, 686:
Ceriumkarbid. (409).

412. **Moissan u. Etard**, C. r. **122**, 573; — CBl. **1896**, I, 834:
Yttriumkarbid, Thoriumkarbid. (409).

413. **Urbain**, Bull. soc. chim. [3] **15**, 338, 347; — CBl. **1896**, I, 887:
Thoriumsulfat, Löslichk. in Ammoniumacetat; Thoriumacetylacetonat.

414. **Demarçay**, C. r. **122**, 728; — CBl. **1896**, I, 1052:

Fraktion. Krist. d. Nitrate aus konz. HNO_3; Neue Erde (Σ) zwischen Gadolinium u. Samarium (später Europium).

415. **Phipson**, Ch. N. **73**, 145; — CBl. **1896**, I, 1052:
Selt. Erd. im norwegischen Granit.

416. **Witt**, Chem. Ind. **19**, 156; Journ. Soc. Chem. Ind. **1896**, 580:
Cer, Modifikat. d. Abscheid. nach MOSANDER (44).

417. **Schützenberger u. Boudouard**, C. r. **122**, 697; — CBl. **1896**, I, 1141:
Cer, Verarbeitung von Monazitsand, Atomgew., Anwesenheit einer neuen dem Cer verwandten Erde (387, 388, 390).

418. **Larssen**, Z. anorg. Chem. **12**, 188; — CBl. **1896**, II, 234:
Yttrium-, Thoriumniobat.

419. **Dennis**, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 947; — CBl. **1897**, I, 128:
Thorium, Abscheid. m. Stickstoffwasserstoff (346).

420. **Wyrouboff**, Bull. soc. de Minéral. **19**, 219; — CBl. **1898**, II, 90:
Silicowolframate von Cer, Didym, Lanthan, Thorium u. den Yttererden. Die selt. Erd. zweiwertig.

421. **Eakle**, Z. Kristallogr. **26**, 636; — CBl. **1896**, II, 650:
Cerchlorid. Kristallogr. Messung.

422. **Delafontaine**, Ch. N. **73**, 284; — CBl. **1896**, II, 339:
Kolloidale Lösgn. d. selt. Erd. erhalten d. Dialyse mit NH_3 versetzter Acetatlösgn.

423. **Moissan**, C. r. **123**, 148; — CBl. **1896**, II, 350:
Lanthankarbid.

424. **Barrière**, Ch. N. **74**, 159; — CBl. **1896**, II, 886:
Lucium, ein neues Elem. aus Monazitsand.

425. **Drossbach**, Ber. **29**, 2452; — CBl. **1896**. II, 1085:
Cer, Abscheidg. m Kaliumpermanganat; Verarbeitg. grofser Mengen Monazitsand.

426. **Fresenius u. Hintz**, Z. anal. Chem. **35**, 525; — CBl. **1896**, II, 757:
Thoriumnitrat, Wertbest. d. Handelsproduktes; Trg. von Thorium u. Cer.

427. **Glaser**, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 782; Chem. Ztg. **20**, 612; — CBl. **1896**, II, 803:
Thorium, quantit. Best. Analyse von Monazitsand.

428. **Crookes**, Ch. N. **74**, 259; — CBl. **1897**, I, 9:
Lucium, (424) ist unreines Yttrium.

429. **Schützenberger u. Boudouard**, C. r. **123**, 782; — CBl. **1897**, I, 17:
Unters. d. Yttererden d. Monazitsandes. Forts. v. 417.

430. **Petterson**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **21**, Afd. II. No 1. 1; Z. physik. Chem. **19**, 169; — J. **1896**, 538.

431. **Wislicenus**, Journ. prakt. Chim. [2] **54**,18; — CBl. **1896**, **II**, 772:
Thorium, Stellung in der Spannungsreihe.

432. **Söhren**, Journ. Gasbel. **39**, 318:
Gasglühlicht.

433. **Söhren**, Journ. Gasbel. **39**, 545:
Gasglühlicht.

434. **Lewes**, Journ. of Gas Lighting **67**, 1104, 1152:
Gasglühlicht.

435. **von Knorre**, Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbefl. **75**, 156; Berg u. Hüttenm. Ztg. **50**, 352.
Gasglühlicht, Entwickelungsgeschichte.

436. **Barrows**, Ann. Gas Light. Journ. **64**, 410:
Gasglühlicht.

437. **Killing**, Journ. Gasbel. **39**, 697; — CBl. **1897**, I, 213:
Gasglühlicht. Theorie.

1897.

438. **Schützenberger u. Boudouard**, C. r. **124**, 481; — CBl. **1897**, I, 795:
Forts. v. 408. Abscheidg. des Thoriums u. der neuen Erde m. Kupferoxydlul. (Lecoq de Boisbaudran 242).

439. **Urbain u. Budischovsky**, C. r. **124**, 618; — CBl. **1897**, I, 795:
Fraktion d. selt. Erd. in Form d. Acetylacetonate; Neue Erde in den Yttererden d. Monazitsandes?

440. **Glaser**, Z. anal. Chem. **36**, 213; — CBl. **1897**, I, 851:
Thorium Bestimmung. Thoriumoxalat, Eigenschaften, vgl. 427.

441. **Hintz n. Weber**, Z. anal. Ch. **36**, 27; — CBl. **1897**, I, **306**:
Thorium, Best. im Thorit.

442. **Killing**, Journ. Gasbel. **40**, 339; — CBl. **1897**, II, 8:
Gasglühlicht. Theorie (437).

443. **Drossbach**, Journ. Gasbel. **40**, 174; — CBl, **1897**, II, 324:
Gasglühlicht. Theorie (vgl. 437 u. 442).

444. **Delafontaine**, Ch. N. **75**, 230; Bull. soc. chim. [3] **20**, 69; — CBl. **1897**, II, 70:
Thorium, Trg. v. Zirkonium.

445. **Delafontaine**, Ch. N. **75**, 229; — CBl. **1897**, II, 98:
Philippium aus Fergusonit (151, 154).

446. **Moissan u. Etard**, Ann. chim. phys. [7] **12**, 427; — CBl. **1897**, II, 1134:
Thorium Metall u. Karbid. (412).

447. **Krüfs**, (Aus dem Nachlafs mitgeteilt von Palmaer) Z. anorg. Chem. **14**, 361; — CBl. **1897**, II, 252:
Thoriumhydroxyd, Chlorid, Oxychlorid.

448. **Lesinsky u. Gundlich**, Z. anorg. Chem. **15**, 81; Oefv. Sv. Vet. Akad. Förhandl. **1897**, **3**, 141; — CBl. **1897**, II, 790:
Thoriumbromid, Jodid.

449. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **124**, 1230; — CBl. **1897**, II, 98:
Cer, Reindarst. Eigensch. Fällg. der Cerinitratlsg. m. Ammoniumnitrat.

450. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **124**, 1300; — Bull. soc. chim. [3] **17**, 679; — CBl.**1897**, II, 176:
Cer, Reindarst. Eigensch. Abscheidg. m. Ammoniumnitrat (449). Thorium, Abscheidg. mit Ammoniumkarbonat u. als Sulfat. Atomgew. Fehlerquellen der Umwandlg. v. Sulfat in Oxyd.

451. **Moissan**, C. r. **124**, 1233; — CBl. **1897**, II, 99:
Cerdioxyd, Reindarst. aus d. Carbid. (Bemerkungen zu 449).

452. **Chroustschoff**, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 206; — CBl. **1897**, II, 329:
Russium, neues Elem. im Monazitsande, Glaucodymium, ein neuer Bestandteil des Didyms.

453. **Shapleigh**, Journ. Frankl. Jnst. July 1897; Ch. N. **76**, 41; — CBl. **1897**, II, 468:
Lucium, (424) s. Crookes 428.

454. **Dennis u. Chamot**, Journ. Am. Chem. Soc. **19**, 799; — CBl. **1897**, II, 1133.
Verarbeitung v. Monazitsand. Scheid. d. Ceriterden. Kritik und Modifikat. der Fraktion. nach Auer mittels d. Ammonium doppelnitrate. Andeutungen für die Spaltbark. v. Nd. u. Pr.

455. **von Knorre**, Z. angew. Chem. **1897**, 685; — CBl. **1897**, II, 1158:
Cer, Titration mit Wasserstoffsuperoxyd u. Kaliumpermanganat.

456. **Boudouard**, C. r. **125**, 772; — CBl. **1898**, I, 17:
Forts. d. Arbeiten v. Schützenberger. Abscheidg. eines neuen Elem. aus d. Cer. (387, 388, 390, 417. 438).

457. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **125**, 950; — CBl. **1898**, I, 235:
Cer, dessen Einheitlichkeit; gegen 456.

458. **Boudouard**, C. r. **125**, 1096; — CBl. **1898**, I, 235:
Entgegnung auf 457.

459. **Wyrouboff u Verneuil**, C. r. **125**, 1180; — CBl. **1898**, I, 311:
Entgegnung auf 458. Cer, Atomgew.
460. **Dimmer**, Wien. Akad. Ber. **106**, (II), 1087:
Absorptionsspektra von Didymsalzen.
461. **Witt**, Gedruckt als Manuskr. April 1897:
Thoriumsalze, Reindarst. d. Natriumthiosulfat u. Ammoniumoxalat, Sulfatmethode, ihr Cergehalt.
462. **Wenghöffer**, B. pharm. Ges. **7**, 85; — CBl. **1897**, I, 1108:
Gasglühlicht.
463. **Fuhse**, Z. angew. Ch. **1897**, 115; — CBl. **1897**, I, 580:
Thoriumnitrat.
464. **Merle**, Monit. scientif. [4] **11**, 257:
Gasglühlicht.
465. **Bunte**, J. Gasbel. **40**, 437; **41**, 17; Ber. **31**, 10; — CBl. **1897**, II, 1123:
Gasglühlicht, Theorie.
466. **Haber**, Wien. Akad. Ber. **106**, (IIb) 690; Monatsh. f. Chem. **18**, 687; — CBl. **1898**, I, 657:
Thorium, Chromat, bas. Acetat, bas. Formiat Tartrat, Citrat, Malat.
467. **Urbain**, Bull. soc. chim. [3] **17**, 98:
Acetylacetonate d. selt. Erd. (413, 439).
468. **Hohmann**, Journ. Gasbel. **40**, 456:
Gasglühlicht.
469. **Moscheles**, Z. Beleuchtungsw. **1897**, 102:
Gasglühlicht. Theorie.
470. **Krebs**, Z. Beleuchtungw. **1897**, 131;—Journ. Gasbel. **40**, 552:
Gasglühlicht, Theorie.
471. **Lux**, Z. Beleuchtungw., **1897**, 255:
Gasglühlicht, Theorie.
472. **Drossbach**, Z. Beleuchtungw. **1897**, 303;—Journ. Gasbel. **40**, **761**:
Thorium, zur Chemie des.
473. **Drossbach**, Z. Beleuchtungw. **1897**, 233:
Gasglühlicht, Theorie.
474. **Krebs**, Journ. Gasbel. **40**, 552:
Gasglühlicht, Theorie.
475. **Bunte**, Journ. Gasbel. **40** 553:
Gasglühlicht, s. 474.
476. **von Knorre**, Z. angew. Chem. **1897**, 717; — CBl. **1898**, I, 142:
Cer, maſsanalyt. Best. Forts. v. 455.

477. **Hintz u. Weber**, Z. anal. Chem. **36**, 676; — CBl. **1898**, I, 144:
Thorium, Trg. von Cer. Fällg. m. Natriumthiosulfat 57·
1898.

478. **Boudouard**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 10; — CBl. **1898**, I, 435:
Monazitsand v. Nordkarolina. Quant. Anal.

479. **Boudouard**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 59; — CBl. **1898**, I, 435:
Weitere Ausführung v. 456.

480. **Job**, C. r. **126**, 246; — CBl. **1898**, I. 496:
Chloro-, Bromo, Jodooxalate v. Cer u. Lanthan. Löslichk. d. Salze d. selt. Erd. in Kaliumkarbonat. Reaktion auf Cer mit K_2CO_3 u. H_2O_2.

481. **Urbain**, C. r. **126**, 835; — CBl. **1898**, I. 879:
Yttererden, Fraktionierg. in Form der Aethylsulfate.

482. **Schützenberger u. Boudouard**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 227, 236:
s. 417 u. 429. Yttererden im Monazitsande.

483. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. 1897/1898 Nr. 191, 67; — CBl. **1898**, I, 918:
Thorium, Scheidung mittels d. Ammoniumdoppeloxalate.

484. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. 1897/1898 Nr. 191, 68; — CBl. **1898**, I, 918:
Thorium, Atomgew.

485. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. **1897/1898**, Nr. 191, 69; — CBl. **1868**, I, 919:
Cer, Vorhandensein eines das Cer begleitenden Elementes v. niedrigerem Atomgew. im Cerit (387, 388, 390, 408, 429).

486. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. **1897/1898**, Nr. 191, 71; — CBl. **1898**, I, 919:
Praseodym, Neodym, Oxyde, Salze, Spektra, Atomgew.

487. **Boudouard**, C. r. **126**, 900; — CBl. **1898**, I, 983:
Neodym, Darst. aus Yttererden.

488. **Boudouard**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 382; — CBl. **1898**, I, 1265:
Neodym s. 487.

489. **Demarçay**, C. r. **126**, 1039; — CBl. **1898**, I, 1016:
Neodym ist ein einheitl. Stoff. Spektrum, Änderung desselb. mit wechselndem Säurebestandt. der Salze.

490. **Urbain**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 376; — CBl. **1898**, I, 1265:
Yttererden, Fraktionierg. mittels d. Äthylsulfate s. 481.

491. **Urbain**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 381; — CBl. **1898**, I, 1265:
Neodym, aus Ytteriterden mittels Äthylsulfatfrakt. gewonnen, ist ident. mit Neodym anderer Provenienz (vgl. 487).

492. **Boudouard**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 382; — CBl. **1898**, I, 1265: s. 487, 491.

493. **Muthmann u Rölig**, Z. anorg. Chem. **16**, 450; — CBl. **1898**, I, 1265:
Cerosulfat u. seine Hydrate, Darst., Löslichkeitsbest., Umwandlungspunkte.

494. **Possetto**, Giorn. Farm. Chim. **48**, 49; — CBl. **1898**, I, 634:
Gang der qualit. Analyse zur Entdeckung d. selt. Erd.

495. **Kölle**, Inaug.-Diss., Zürich, **1898**:
Cer, Atomgew., Funkenspektr., Elektrolyt. Oxydation.

496. **Le Chatelier u Boudouard**, C. r. **126**, 1861; — Z. physik. Chem. **28**, 566:
Gasglühlicht, Theorie.

497. **Glaser**, Z. anal. Ch. **37**, 25; — CBl. **1898**, I, 770:
Thorium, Oxalat. vgl. 440:

498. **Brauner**, Journ. Chem. Soc. **73**, 951; — CBl. **1899**, I, 822:
Vgl. 483. Thorium, Einw. v. Ammoniumoxalat auf d. Oxalat; Einw. v. HNO_3. Löslichk. d. Oxalate d. selt. Erd. in Säuren; Beziehg. zu ihrer Basizität.

499. **Matthews**, Abhandl. I u. II. Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 815, 839; — CBl. **1899**, I, 15:
Addition v. NH_3 u. organ. Basen an Thoriumchlorid u. Thoriumbromid.

500. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **126**, 340; — CBl. **1898**, I, 529:
S. 501. Thorium, Trg. v. Cer.

501. **Wyrouboff u. Verneuil**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 219; — CBl. **1898**, I, 905:
Abscheidg. d. Thoriums mit H_2O_2; Cer, Best. bei Gegw. v. La, Di u. Yttererden. Fällung m. Ammoniumnitrat (s. **449**, 480); Cer, Best. bei Gegw. v. Thorium.

502. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **127**, 412; — CBl. **1898**, II, 833:
Technische Abscheidg. d. Thoriums.

503. **Hintz u. Weber**, Z. anal. Ch. **37**, 94; — CBl. **1898**, I, 796:
Glühkörperuntersuchung.

504. **Drossbach**, Journ. Gasbel. **41**, 352; — CBl. **1898**, II, 163:
Gasglühlicht, Theorie.

505. **Jones**, Am. Chem. Journ. **20**, 345; — CBl. **1898**, II, 172:
Neodym, Praseodym, Atomgew.

506. **Boudouard**, C. r. **126**, 1648; — CBl. **1898**, II, 263:
Yttererden, im Monazitsande. Forts. v. 417, 429, 482.

507. **Urbain**, C. r. **127**, 107; — CBl. **1898**, II, 408:
Yttererden im Monazitsande s. 429, 439, 467, 482, 506, 507.

508. **Boudouard**, Bull. soc. chim. [3] **19**, 603; — CBl. **1898**, II, 470:
Yttererden im Monazitsande 506, 507.

509. **Muthmann** u. **Rölig**, Ber. **31**, 1718; — CBl. **1898**, II, 408:
Cer, Abscheidg. m. Zinkoxyd u. Kaliumpermanganat, Didym, Trg. v. Lanthan m. Magnesia. Löslichkeitsbest. d. Sulfate v. Lanthan, Didym, Praseodym, Neodym. Trg. v. Pr u. Nd d. Fraktionierg. d. Sulfate.

510. **Bodman**, Ber. **31**, 1237; — CBl. **1898**, II, 90:
Isomorphismus d. Nitrate d. selt. Erd. mit Wismutnitrat.

511. **Muthmann**, Ber. **31**, 1829; — CBl. **1898**, II, 531:
Wertigk. d. selt. Erd. (Gegen WYROUBOFF s. 420.) Leitfähigkeit d. Lösg. v. Lanthansalzen; Cerchlorid, Molekulargewichtsbestimmung.

512. **von Schéele**, Z. anorg. Chem. **17**, 310; — CBl. **1898**, II, 531:
Praseodym. Abscheidg. aus Monazit. Elementare Natur. Atomgew. Oxyde. Spektrum.

513. **von Schéele**, Z. anorg. Chem. **18**, 352; — CBl. **1899**, I, 168:
Praseodym, Salze. Forts. v. 512.

514. **Hintz**, Z. anal. Ch. **37**, 504; — CBl. **1898**, II, 875:
Glühkörper, Einfluſs fremder Erden.

515. **Wyrouboff** u. **Verneuil**, C. r. **127**, 863; — CBl. **1899**, I, 14:
Neue Auffassung der basischen Salze als Verbindungen „kondensierter“ (polymerer) Oxyde mit Säuren. Kondensierte Oxyde d. Thoriums u. Cers.

516. **Koppel**, Z. anorg. Ch. **18**, 305; — CBl. **1899**, I, 167:
Certetrachlorid u. Doppelverbind. mit organ. Basen, erhalten aus alkoholisch-salzsaurer Lösg. d. gemischten Ceritoxyde.

517. **Truchot**, „Les terres rares“, Paris **1898**, bei CARRÉ et NAUD, 318 p.

518. **Brauner**, Z. angew. Chem. **1898**, 1056; — CBl. **1898**, II, 653:
Thorium, Trg. v. d. selt. Erd. s. 483, 498.

519. **Forsling**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **23**, Afd. I, Nr. 5, 1.
Praseodym, Absorptionsspektr. u. Funkenspektr. im violetten Teile: s. 351, 352.

520. **Bunte**, Ber. **31**, 5:
Zusammenfassender Vortrag über Gasglühlicht u. dessen Theorie.

1899.

521. **Job**, C. r. **128**, 178; — CBl. **1899**, I, 471:

Cer Autoxydation der Lösgn. v. Cerosalzen in Kaliumkarbonat (480).

522. **Jones**, Z. anorg. Ch. **19**, 339; — CBl. **1899**, I, 517:
Praseodym, Neodym, Atomgew. s. AUER v. WELSBACH 250; BRAUNER 486; JONES 505; v. SCHÉELE 512.

523. **Hélier**, Bull. soc. chim. [3] **21**, 43; — CBl. **1899**, I, 517:
Polymere Oxyde, s. WYROUBOFF u. VERNEUIL **515**, 524.

524. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **128**, 501; — CBl. **1899**, I, 726:
Kondensierte Oxyde, Forts. v. 515; Verbindungen d. Cerdioxyds mit Di_2O_3, La_2O_3.

525. **Wyroubuff u. Verneuil**, Bull. soc. chim. [3] **21**, 118; — CBl. **1899**, I, 726:
Eingehende Kritik u. Begründung der Theorie der kondensierten Oxyde; kond. Oxyde des Thoriums u. Cers; neue Auffassung „basischer" Salze, Wertigkeit d. selt. Erd. s. 515, 524.

526. **Dawson u. Williams**, Proc. Chem. Soc. **15**, 211; — CBl. **1900**, I, 86:
Thorium, Umwandlungspunkte der Sulfathydrate; s. ROOZEBOOM, 336.

527. **Kauffmann**, Inaug.-Diss., Rostock, 1899:
Thorium. Phosphite, Hypophosphite, Subphosphat, Tartrat, Benzoat, Succinat, Salicylat.

528. **von Schéele**, Ber. **32**, 409; — CBl. **1899**, I, 771:
Lanthan, Reindarst. d. Fraktion. der Ammoniumdoppelnitrate. Praseodym, Frakt. d. Ammoniumdoppelnitrate unter Zusatz von Cer, Krystallisat. der Natriumdoppelnitrate. Trg. v. Lanthan d. Umkrist. d. Oxalate aus HNO_3. Löslichk. d. Oxalate v. Pr u. La in HNO_3 (s. BRAUNER, 498). Krist. d. Äthylsulfate (URBAIN, 481, 490).

529. **Job**, C. r. **128**, 101; — CBl. **1899**, I, 453:
Cer, Titration m. H_2O_2, s. v. KNORRE, 455, 476.

530. **Job**, C. r. **128**, 1098; — CBl. **1899**, I, 1234:
Kaliumcerperoxydkarbonat, 480, 521.

531. **Mengel**, Z. anorg. Chem. **19**, 67; — CBl. **1899**, I, 377:
Cer. Abscheid. m. Natriumsuperoxyd; Verbind. d. Cerdioxyds mit Pr_2O_3 u. La_2O_3 (s. WYROUBOFF u. VERNEUIL, 524). Verhalt. d. Gemische beim Glühen.

532. **Melikoff u. Pissarjewski**, Z. anorg. Chem. **21**, 70; — CBl. **1899**, II, 174:
Lanthan Superoxydhydrat (Fällung mit H_2O_2) Eigenschaft.

533. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **128**, 1573; — CBl. **1899**, II, 333:
Kondensierte Oxyde d. Cers u. Thoriums, 515, 524, 525; Wertigk. d. selt. Erd. Sulfatnitrate v. Ce, Di, La, Y. Oxalochlorid v. Thorium. s. Job, 480.

534. **Crookes**, Proc. Roy. Soc. **65**, 237; — CBl. **1899**, II, 748:
Lumineszenzspektra; Victorium, ein neues mit Yttrium, vergesellschaftetes Element.

534a. **Forsling**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl., **24**. Afd. I. No. **7**:
Erbium, Holmium, Thulium: Absorptionsspektra, (351, 352, 519).

535. **Muthmann u. Stützel**, Ber. **32**, 2653; — CBl. **1899**, II. 931:
Neodym, Praseodym, Diskussion ihrer Einheitlichk. Absorptionsspektralanalyse; Abhängigk. d. Wellenlängen von der Natur des Anions; quantitativ-spektralanalyt. Best. v. Nd u. Pr.

536. **Wyrouboff u. Verneuil**, C. r. **128**, 331; — CBl. **1899**, II, 145:
Cer, Abscheid. u. quantit. Best. Fällg. m. Ammoniumsulfat resp. mit Natriumacetat u. Ammoniumpersulfat (449, 450, 501).

537. **Gittelsohn**, Inaug.-Diss., Berlin, **1899**:
Ceriphosphate.

538. **Muthmann u. Stützel**, Ber. **32**, 3413; — CBl. **1900**, I, 94:
Sulfide von La, Ce, Nd, Pr aus den Sulfaten m. H_2S, Chloride u. Bromide aus den Sulfiden m. HCl- u. HBr-Gas.

539. **St. Meyer**, Monatsh. f. Chem. **20**, 369,; Wien. Akad. Ber. **108** (IIa), 171; Ann. Phys. **68**, 324; — CBl. **1899**, II, 163, 740:
Atommagnetismus d. selt. Erd.

540. **St. Meyer**, Monatsh. f. Chem. **20**, 793; Wien. Akad. Ber. **108**, (IIa), 861; — CBl. **1900**, I, 93:
Atomgew. u. Magnetisierungszahl; volumenometr. Best. d. spez. Gew. von Yttrium, Zirkonium, Erbium.

541. **Wills u. Liebknecht**, Verh. deutsch. physik. Ges., I, 170, 236:
Molekularmagnetismus v. Salzen selt. Erd.

542. **du Bois u. Liebknecht**, Ber. **32**, 3344; Ann. Phys. [4] **1**, 189; — CBl. **1900**, I, 93:
Molekularmagnetismus v. Salzen selt. Erd.

543. **Gentsch**, Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl., **1899**, 57, 101, 141, 210, 225:
Gasglühlicht, Ausführl. Übersicht.

544. **Killing**, Journ. Gasbel. **42**, 841; — CBl. **1900**, I, 154:
Gasglühlicht.

545. **Bruno,** Z. f. Beleuchtungsw., **1899,** **244,** 258, 268:
Einw. verschiedener Stoffe auf die Oxyde des Auerstrumpfes. Regenerierung d. Cers.

546. **Drossbach,** Pharm. Centralh. **40**—**94:**
„Metathorglühstrümpfe“.

547. **Nernst,** Elektrotechn. Zeitschr. **20,** 355:
Glühlampe.

548. **Campbell-Swinton,** Roy. Soc. Proc. **65,** 115:
Kathodolumineszenz d. selt. Erd.

549. **Pozzi-Escot,** Ann. chim. anal. appl. **4,** 375; — CBl. **1900,** I, 61:
Mikrochem. Reakt. v. Lanthan, Didym.

550. **Browning,** Am. Journ. Science Sill. [4] **8,** 451; — Z. anorg. Ch. **22,** 297; — CBl. **1900,** I, 65:
Cer, titrimetr. Best.; jodometr. Methode. Einw. v. arsenig. Säure auf CeO_2; Titrirung d. Oxalats m. $KMnO_4$.

1900.

551. **Benedicks,** Z. anorg. Chem. **22,** 393; — CBl. **1900,** I, 396:
Gadolinium, Kritik d. Literatur, Darst., Salze; Zugehörigk. zu den Yttererden; Stellg. im period. Syst. Spektrum.

552. **Muthmann u. Böhm,** Ber. **33,** 42; CBl. **1900,** I, 397:
Fraktionierg. d. Yttererden u. Ceriterden m. Kaliumchromat. Yttrium, Reindarst. Spez.-Gew. d. Yttererden. Argumente für die Spaltbark. d. Praseodyms.

553. **du Bois u. Liebknecht,** Verhandl. Deutsch. Physikal. Ges. **2,** 19:
Molekularmagnetismus v. Salzen selt. Erd. 539, 540, 541, 542.

554. **St. Meyer,** Ber. **33,** 320; — CBl. **1900,** I, 582:
Molekularmagnetismus v. Salzen selt. Erd. s. 542, 553.

555. **du Bois u. Liebknecht,** Ber. **33,** 975; — CBl. **1900,** I, 947:
Molekularmagnetismus d. Salze selt. Erd. s. 554.

556. **Demarçay,** C. r. **130,** 1019; — CBl. **1900,** 1011:
Fraktionierg. d. selt. Erd. in Form d. Magnesiumdoppelnitrate in konz. salpeters. Lösg. Isolierung v. Σ (Europium) s. 414. Darst. v. Samarium, Neodym, Gadolinium.

557. **Demarçay,** C. r. **130,** 1185; — CBl. **1900,** I, 1199:
Samarium, Reindarst. mittels d. Methode 556. Spektrum, Atomgew., Nitrat, Magnesiumdoppelnitrat.

558. **Böhm,** „Die Zerlegbarkeit des Praseodyms u. Darst. selt. Erd. mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode. Halle a. S. bei Friedrich Starke, 1900:

S. 552. Fraktionierg. mittels d. Chromate. Spaltbark. d. Praseodyms.
559. **v. Schéele**, „Om Praseodym och några af dess Föreningar. Akad. Afhandl. Upsala, 1900:
S. 512, 513, 528. Praseodym.
560. **Rosenheim u. Schilling**, Ber. **33**, 977; — CBl. **1900**, I, 947:
Thorium, Chloride, Oxychloride, Bromid; Pyridinverbindungen.
561. **Pozzi-Escot**, C. r. **130**, 1136; — CBl. **1900**, I, 1199:
Mikrochem. Reaktionen d. Yttriums, Erbiums, Didyms (549).
562. **Witt u. Theel**, Ber. **33**, 1315; — CBl. **1900**, I, 1260:
Cer, Abscheidg. m. Ammoniumpersulfat aus neutraler Lsg.
563. **Urbain**, Ann. chim. phys. [7] **19**, 184; — CBl. **1900**, I, 516:
Historisches. Verarbeitung der Mineralien. Allgemeines über Fraktionierungsmethoden u. ihre Kontrolle. Trenng. d. Ceriterden und Yttererden. Fraktionierg. d. Äthylsulfate und Acetylacetonate. (Thorium), Yttrium aus Monazitsand, seine Fraktionierg.
564. **Schiffer**, Inaug.-Diss., München, 1900:
Versuche zur Reduktion d. Ceritoxyde m. Aluminium. Legierungen d. Cers.
565. **Liveing**, Proc. Cambridge Philos. Trans. **18**, 298; Z. physik. Chem.
Didym. Absorptionsspektra d. Salze in Beziehung zur elektrolyt. Dissoziation.
566. **Fock**, Z. Krystallogr. **32**, 250; — CBl. **1900**, I, 580:
Samariumsulfat, Thoriumsulfat, Krystallogr. Unters.
567. **Formánek**, Z. anal. Chem. **39**, 409, 673; — CBl. **1900**, II, 741; **1901**, I, 275:
Nachw. selt. Erd. durch Absorptionsspektralanalyse d. Alkannaverbindungen.
568. **Curtius u. Darapsky**, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 408; — CBl. **1900**, II, 15:
Stickstoffwasserstoffs. Salze d. selt. Erd.
569. **Chavastelon**, C. r. **130**, 781; — CBl. **1900**, I, 876:
Thorium, Abscheidg. aus den Ceriterden d. Natriumsulfit; Cer, Abscheidg. d. Natriumbikarbonat s. Job 480, 521, 530.
570. **Muthmann u. Baur**, Ber. **33**, 1748; — CBl. **1900**, II, 233:
Kathodolumineszenz d. selt. Erd. Neuer Apparat zu deren Beobachtg. Lumineszenzspektra. Beeinflussung durch Verunreinigungen.

571. **Demarçay**, C. r. **130**, 1469; — CBl. **1900**, II, 19:
Fraktionierg. d. rohen Samariums mittels d. Magnesiumdoppelnitrate. Isolierung einer neuen Erde. identisch m. Z, von LECOQ DE B. 348. Eigensch., Salze Europium), vergl. 414. 556. 557.

572. **Job**, Ann. chim. phys. [7] **20**, 205; — CBl. **1900**, II. 86:
Cer. Autoxydation d. Cerosalze in alkal. Lösg. 480. 521. 530.

573. **Muthmann u. Stützel**, Ber. **33**, 1763; — CBl. **1900**, II, 239:
Cerisulfat, Cerocerisulfat. Zusammens. Eigensch.

574. **R. J. Meyer u. Jacoby** Vorl. Mitteilg., Ber. **33**, 2135; — CBl. **1900**, II, 419:
Cer, Thorium. Doppelnitrate.

575. **Muthmann u. Baur**, Ber. **33**, 2028; — CBl. **1900**, II, 421:
Reinigung d. techn. Thoriumnitrats d. Fraktionierg. m. Kaliumchromat. Theorie d. Auerlichtes.

576. **Baur**, Z. angew. Ch. **1900**, 1055; — CBl. **1900**, II, 1042:
Gasglühlicht. Theorie.

577. **Nernst u. Bose**, Physik. Zeitschr. **1**. 289:
Gasglühlicht. Theorie.

578. **Brauner**, Verh. d. Ver. deutsch. Naturf. u. Ärzte **1899**, II, 131; — CBl. **1900**. II, 524:
Stellung im period. System. Praseodym. Einheitlichkeit.

579. **Demarçay**, C. r. **131**, 343; — CBl. **1900**, II, 557:
Gadolinium, Nitrat u. Magnesiumdoppelnitrat. Funkenspektr.

580. **Power u. Shedden**, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 636; — CBl. **1900**, II, 621:
Cer, Didym, Lanthan, Zusammens. d. Oxalate.

581. **Demarçay**, C. r. **131**, 387; — CBl. **1900**, II, 661:
Terbinerden Spektra.

582. **Moissan**, C. r. **131**, 595; — CBl. **1900**, II, 1059:
Neodym, Praseodym. Karbide. Nitride.

583. **R. J. Meyer u. Marckwald**, Ber. **33**, 3003; — CBl. **1900**, II, 1229:
Ceriterden. Gang ihrer Scheidg. Kritische Prüfung neuerer Methoden zur Trg. von Cer, Didym, Lanthan.

584. **von Knorre**, Ber. **33**, 1924; — CBl. **1900**, II, 398:
Cer, Titration mit Wasserstoffsuperoxyd (455, 476, 529).

585. **Bunte**, Journ. Gasbel. **43**, 529; — CBl. **1900**, II, 454:
Gasglühlicht.

586. **Samtleben**, Journ. Gasbel. **43**, 569; — CBl. **1900**, II, 602: Gasglühlicht.
587. **Nernst** u. **Wild**, Z. Elektroch. **7**; — CBl. **1901**, I, 213: Nernstlampe.
588. **Matignon**, C. r. **131**, 837; — CBl. **1901**, I, 85: Redukt. d. selt. Erd. mit Aluminium od. Magnesium. Nitride von Th, Ce, La, Pr, Nd, Sa, Bildungswärme d. Oxyde.
589. **Moissan**, C. r. **131**, 865; — CBl. **1901**, I, 85: Nitride, s. 588, 582.
590. **Matignon**, C. r. **131**, 891; — CBl. **1901**, I, 85: Hydrüre, Bild. aus den reduzierten Oxyden vergl. 588.
591. **Moissan**, C. r. **131**, 924; — CBl. **1901**, I, 86: Samariumkarbid.
592. **Matignon**, Chem. Ztg. **24**, 1062; — CBl. **1901**, I, 86: Vorlesungsvers. betr. die Absorpt. v. H u. N durch die Metalle d. selt. Erd. (588, 589, 590).
593. **Pissarjewski**, Journ. russ. phys. chem. Ges. **32**, 609; — CBl. **1901**, I, 86: Superoxydhydrate v. Cer u. Thorium. Bildg. u. Zusammens. Thermochem. Daten.
594. **Demarçay**, C. r. **131**, 995; — CBl. **1901**, I, 164: Samarium, Gadolinium, Spektra.
594a. **Goldstein**, Berl. Akad. Ber. **1900**, 2. 824; — CBl. **1900**, II, 756. Luminescenz einzelner Oxyde u. fester Lösungen ders., vgl. 393a.
595. **Rydberg**, Z. physik. Chem. **33**, 353; — CBl. **1900**, I, 1197: Härte d. Metalle.
596. **Thiele**, Ber. **33**, 183: Gasglühlicht.
597. **Pissarjewski**, Z. anorgan. Ch. **25**, 378: S. 593.
598. **Dawson** u. **Williams**, Journ. Phys. Chem. **4**, 370; Ann. d. Phys. **24**, 1092: Vergl. 526.
599. **Drossbach**, Ber. **33**, 3506; — CBl. **1901**, I, 295: Cer, nicht spaltbar (387, 390, 417, 438, 456, 457, 458, 459, 485). Frakt. v. Ceroammoniumnitrat. Ceriterden, Trg. v. d. Ytteriterden durch Kaliumkarbonat.

1901.

600. **Matignon** u. **Delépine**, C. r. **132**, 36; — CBl. **1901**, I, 295:

Thorium, Hydrür u. Nitrid.

601. **G. u. E. Urbain**, C. r. **132**, 136; — CBl. **1901**, I, 437: **Yttrium, Ytterbium, Erbium**, Darst. aus Gadolinit d. d. Äthylsulfate u. frakt. Schmelz. d. Nitrate.

602. **Wyrouboff**, Bull. soc. chim. [3] **25**, 105; — CBl. **1901**, I, 494: **Cerosulfat, Thoriumsulfat** u. ihre Hydrate. Löslichkeitsbestimmungen v. Cerosulfat: Theoretische Diskussion d. Resultate im Gegensatz zur modernen Gleichgewichtslehre s. ROOZEBOOM (336).

603. **Stevens**, Z. anorg. Chem. **27**, 41: — CBl. **1901**, I, 1034: **Thorium**, Metathorsäure, Metathoroxychlorid.

604. **v. Schéele**, Z. anorg. Chem. **27**, 53; — CBl. **1901**, I. 1035: **Praseodym** nicht spaltbar. Diskussion der Resultate v. BETTENDORF (333) u. v. MUTHMANN (535), Spektrum, Atomgew.

605. **Brauner u. Pavlicek**, Proc. Chem. Soc. **17**, 63; — CBl. **1901**, I, 1035:
Lanthan, Atomgew. Kritik d. Sulfatmethode zur Best. d. Äquivalents d. selt. Erd. Saure Sulfate.

606. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. **17**, 65; — CBl. **1901**, I, 1036: **Praseodym**, Atomgew. Ebullioskop. Molekulargewichtsbest. v. $PrCl_3$ in Alkohol.

607. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. **17**, 66: — CBl. **1901**, I, 1036: **Praseodym**, Praseodymoxyd u. Superoxyd, Bildg., Reaktionen (486).

608. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. **17**, 67: — CBl. **1901**. I, 1036: **Neodym**, Atomgew., Superoxyd (486).

609. **Brauner**, Proc. Chem. Soc. **17**, 67; — CBl. **1901**, I, 1036: **Thorium**, Spaltbarkeit in Th α u. Th β (Hydrolyse v. Thoriumammoniumoxalat) vgl. 483, 498.

610. **Wyrouboff**, Bull. soc. de Min. **24**, 105; — CBl. **1901**, I, 1353: **Cerosulfat**, Ceroxalat, Cerokaliumnitrat, Lanthanoxalat, Didymoxalonitrat, Thoriumsulfat, Thoriumkaliumsulfat. Kristallogr. Messungen.

611. **Hofmann u. Prandtl**, Ber. **34**, 1064; — CBl. **1901**, I, 1139: **Euxenerde**, ein neues Oxyd im Euxenit.

612. **Kraus**, Z. Krist. **34**, 307; — CBl. **1901**, II, 15:
Sulfate von Cer, Praseodym, Neodym, Erbium, Lanthan, Thorium. Ammoniumdoppelsulfate v. Lanthan u. Cer; Ammoniumdoppelnitrate von Lanthan u. Didym. Kristallogr. Messungen.

613. **R. J. Meyer u. Jacoby,** Z. anorg. Chem. **27,** 359; — CBl. **1901,** II, 167:
Ausführliche Mitteilg. der Ergebnisse von 574. Cer, Thorium, Doppelnitrate.

614. **Drossbach,** Z. angew. Chem. **14,** 655; — CBl. **1901,** II, 264:
Thoriumnitrat, Analysen; Yttererden im Thorium; Zweifel an der Zerlegbarkeit, s. Brauner 609.

615. **Demarçay,** C. r. **132,** 1484; — CBl. **1901,** II, 265:
Europium, d. Fraktion. der Magnesiumdoppelnitrate in saurer Lösg. Spektroskop. Daten (414, 556, 557, 561).

616. **Sterba,** C. r. **133,** 221; — CBl. **1901,** II, 573:
Cer, Reindarst. Elektrolyt. Oxydation. Cerdioxyd, Farbe, Eigensch., Reduktion m. Wasserst.

617. **Wyrouboff,** Z. anorg. Chem. **28,** 90; — CBl. **1901,** II, 574:
Metathoriumoxyd, Bemerkungen zu Stevens 603.

618. **Matignon,** C. r. **133,** 289; — CBl. **1901,** II, 618:
Neodymchlorid, Löslichk., Lösungswärme, Entwässerung im HCl-Strome, Molekulargewichtsbest. (kryoskop. u. ebullioskop.).

619. **Sterba,** C. r. **133,** 294; — CBl. **1901,** II, 618:
Cerdioxyd, kristallisiertes.

620. **Baur u. Marc,** Ber. **34,** 2460; — CBl. **1901,** II, 878:
Lumineszenzspektra v. Lanthan, Yttrium, Gadolinium. Das Auftreten der charakteristischen Spektra ist bedingt durch die Anwesenheit geringer Verunreinigungen s. 570.

621. **Baskerville,** Proc. Am. Chem. Soc. **23,** 99, 118; Journ. Am. Chem. Soc. **23,** 761; — CBl. **1901,** II, 1145:
Thorium, Spaltung d. Fällung mit SO_2 od. Citronensäure. Carolinium. Thoriumdioxyd, spez. Gew., Atomgew. vgl. Brauner 609, Drossbach 614.

622. **Steele,** Ch. N. 84, 245; — CBl. **1902,** I, 15:
Die selt. Erd. im period. Syst.

623. **Melikow u. Klimenko,** Journ. russ.-phys.-chem. Ges. **33,** 663; — CBl. **1902,** I, 172:
Praseodym, Oxyd, Superoxydhydrat. Stellg. im periodischen System.

624. **Behrens,** Arch. néerland. [2] **6,** 67; — CBl. **1902,** I, 296:
Kritik der Trennungsmeth. d. Ceriterden auf Grund mikrochemischer Analyse. Die Succinate, Salicylate, Formiate der Ceriterden u. des Thoriums.

625. **Guillaume**, Rev. Gen. Scient. **12**, 358, 422; — Journ. Gasbel. **44**, 726:
Gasglühlicht, Theorie.

626. **Formenti u. Levi**, Boll. Chim. Farm. **40**, 689; — CBl. **1901**, II, 1298:
Redukt. d. Salzlösgn. mit Al.

627. **Koppel**, Die Chemie d. Thoriums. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. VI, 303:
Thorium, Monographie.

628. **Jefferson**, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 540; — Chem. Ztg. Rep. **26**, 196:
Aromat. Basen als Fällungsm. f. selt. Erd.

629. **Brauner**, Chem. N. **84**, 219:
Thorium, Spaltbarkeit (609, 614, 621).

630. **Wells u. Willis**, Am. Journ. Sc. (Sill.) [4] **12**, 191; — CBl. **1901**, II, 844:
Thorium, Cäsiumdoppelchloride.

631. **Norton**, Am. Journ. Sc. [4] **12**, 115; Z. anorg. Chem. **28**, 223:
Thorium, Fällg. mit Natriumthiosulfat.

632. **Auer v. Welsbach**, Journ. Gasbel. **44**, 485, 661; — CBl. **1902**, II, 166:
Gasglühlicht.

633. **St. Meyer**, Wien. Akad. Ber. 110 (Abt. IIa) 541:
Magnetisierungszahlen selt. Erd.

634. **Wyrouboff**, Bull. soc. chim. [3] **25**, 1016. Kolloide.

635. **Bunte**, Journ. Gasbel. **44**, 411:
Gasglühlicht, Theorie.

636. **Redner**, Journ. Gasbel. **44**, 486:
Gasglühlicht, Theorie.

637. **Drossbach**, Journ. Gasbel. **44**, 819:
Gasglühlicht, Theorie.

638. **Wells**, Am. Chem. Journ. **26**, 389:
Thoriumchlorid, Doppelsalze s. 630.

639. **Herzfeld u. Korn**, „Chemie der seltenen Erden", Berlin bei Julius Springer **1901**, 207 S.

1902.

640. **Melikow u. Klimenko**, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 739; — CBl. **1902**, I, 624:
Praseodym, Oxydat. v. unterchloriger Säure durch d. Superoxyd.

641. **Muthmann, Hofer u. Weifs**, Lieb. Ann. **320**, 231; — CBl. **1902**, I, 703:
Cer, Neodym, Metalle. Darst. mittels Schmelzelektrolyse der Chloride. Apparatur. Legierungen v. Cer mit Aluminium, Eisen, Blei. Reindarst. d. Neodyms.

642. **Wyrouboff**, Bull. soc. Min. **25**:
Didymoxalat, Kristallform.

643. **Matignon**, C. r. **134**, 427; — CBl. **1902**, I, 704:
Praseodym, wasserfreies Chlorid durch Erhitz. d. wasserhalt. im HCl-Strom. Thermische Daten (618).

644. **R. J. Meyer u. Koss**, Ber. **35**, 672; — CBl. **1902**, I, 705:
Cer, Abscheidg. m. Magnesiumacetat u. Wasserstoffsuperoxyd. Einw. v. Natriumacetat auf Ce, Di, La.

645. **Matignon**, C. r. **134**, 657; — CBl. **1902**, I, 906:
Neodym, Praseodym, saure u. basische Sulfate.

646. **Baur**, Z. anorg. Ch. **30**, 251; — CBl. **1902**, I, 1046:
Cer, Autoxydation der Lösgn. in Kaliumkarbonat. Aktivirungsverhältnifs, s. Job. 480, 521. 539, 570.

647. **Metzger**, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 275; — CBl. **1902**, I, 1046:
Thorium, Fällg. durch Fumarsäure aus alkohol. Lösg.

648. **Böhm**, Z. angew. Chem. **1902**, 372; — CBl. **1902**, I. 1144:
„Cerium oxalic. medic." als Ausgangsprod. f. die Trg. der Cериterden. Anw. d. Fraktionierg. mit Kaliumchromat (552, 558).

649. **Drossbach**, Ber. **35**, 1486; — CBl. **1902**, I, 1311:
Die ultravioletten Absorptionsspektra d. selt. Erd.

650. **Job**, C. r. **134**, 1052; — CBl. **1902**, I. 1311:
Cer, Oxydierende Wixkung alkalischer Lösungen auf Glukose u. arsenige Säure (480, 521, 530, 572, 646).

651. **Sterba**, C. r. **134**, 1056; — CBl. **1902**, I, 1347:
Cer, Karbid krystallisiert, Darst. Eigensch.

652. **Brauner**, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 142; — CBl. **1902**, I, 1394:
Stellg. d. selt. Erd. im period. Syst.

653. **Brauner**, Z. anorg. Chem. **32**, 1:
Stellg. d. selt. Erd. im period. Syst. Ausführlichere Darst. von 652.

654. **Dennis u. Dales**, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 400; — CBl. **1902**, I, 1395:
Kritische Unters. über die Meth. zur Trg. der Yttererden. Neue Methode: Lösen d. Hydroxyde in Ammoniumkarbonat u. frakt. Fällung dies. Lösg. m. Essigsäure.

655. **Benz**, Z. angew. Chem. **1902**, 297; — CBl. **1902**, I, 1132:
Thorium, Best. im Monazitsande.

656. **Söderstrom**, Z. Kryst. **36**, 194:
Praseodym, Krystallform einiger Salze s. v. SCHEELE 559.

656a. **Forsling**, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **28**, Afd. II, No. 1:
Holmium, Absorptionsspektrum.

657. **Matignon**, C. r. **134**, 1308; — CBl. **1902**, II, 184:
Chloridhydrate u. -anhydride von Samarium, Yttrium, Ytterbium s. 618, 643.

658. **Pissarjewski**, Z. anorg. Chem. **31**, 359; — CBl. **1902**, II, 335:
Cer, Thorium, Superoxydhydrate; thermische Daten.

659. **Stevens**, Z. anorg. Chem. **31**, 368; — CBl. **1902**, II. 336:
Metathoriumoxychlorid. Polemik gegen 603, 617.

660. **Dennis u. Dales**, Ch. N. **85**, 285; — CBl. **1902**, II, 336:
S. 654.

661. **Marc**, Ber. **35**, 2370; — CBl. **1902**, II, 497:
Cer, Grenze d. Nachweisbark. bei Gegw. d. anderen Erd. Didymoxyd, Farbe bei Abwesenh. v. Ce; Cerdioxyd als Sauerstoffüberträger. Praseodym, Einfl. von Nd u. La auf die Superoxydbildung.

662. **Marc**, Ber. **35**, 2382; — CBl. **1902**, II, 498:
Terbium, Abscheidg. v. Yttrium u. Ytterbium mit NH_3, Oxyd, Spektrum. Stellg. d. selt. Erd. im period. Syst.

663. **R. J. Meyer u. Koſs**, Ber. **35**, 2622; — CBl. **1902**, II, 561:
Cer, Neodym, Praseodym, Lanthan, Chloride, Darst. mit alkohol. HCl., Doppelverbind. m. Pyridin.

664. **Sterba**, C. r. **135**, 170; — CBl. **1902**, II, 562:
Cer, Silicid; Darst. Eigensch.

665. **Jones**, Am. Chem. Journ. **28**, 23; — CBl. **1902**, II, 689:
Lanthan, Atomgew. Diskussion d. „Sulfatmethode“ gegen BRAUNER u. PAVLIČEK s. 605, 666.

665a. **Postius**, Inaug.-Diss. München. Technische Hochschule **1902**:
Erbium, nicht zerlegbar; Trg. von Di u. Sa d. Krist. d. Acetats aus Essigsäure; Reindarst. von Yttrium, Atomgew.

666. **Brauner u. Pavlicek**, Journ. Chem. Soc. **81**, 1243; — CBl. **1902**, II, 883:
Lanthan, s. 605, 665 Atomgew. Sulfathydrate, Oxalat.

667. **Holm**, Inaug.-Diss. München 1902:
Cer, Reindarst. Einheitlichkeit. Atomgew. Versuche zur Darst. d. Metalls. Sulfid, Borat, Phosphat, Chlorat.

668. **Schilling**, Z. angew. Ch. **1902**, 869; — CBl. **1902**, II, 883:
Thorium, Vorkommen.

669. **Böhm**, Pharm. Ztg. **47**, 297, 737; — CBl. **1902**, I, 1151, II, 980:
Cer, oxalic. medizin. Zusammens. Reinig. Prüfung.

670. **Astr. Cleve**, Oefv. Sv. Vet. Akad. Förh. **58**, 573. Z. anorg. Chem. **32**, 129; — CBl. **1902**, II, 981:
Ytterbium, Reindarst. d. part. Zers. d. Nikrate. Atomgew. Salze, Basizität.

671. **Drossbach**, Ber. **35**, 2826; — CBl. **1902**, II, 1242:
Yttrium u. Erbium, Trg. durch Behandl. d. bas. Nitrate m. NH_4Cl. Rohtrennung v. Neodym-Samarium einers. v. Praseodym-Lanthan anders. d. Kaliumkarbonat. Fraktionierg. d. Ceriterden in Form d. Magnesiumdoppelnitrate in wässerrig. Lösg.

672. **R. J. Meyer u. Kofs**, Ber. **35**, 3740; — CBl. **1902**, II, 1443:
Cer, Neodym, Praseodym, Oxydationszust. d. Oxyde, getrennt u. in Mischung, vgl. Marc 661.

673. **Jefferson**, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 540; — CBl. **1902**, II, 478:
Fällungen und Trg. der Ceriterden und von Thorium durch aromatische Basen.

674. **Kolb**, Journ. pr. Chem. [2] **66**, 59; — CBl. **1902**, II, 610:
Thorium, Trg. v. Zirkonium, Fällung m. Anilin, Trg. m. Dimethylanilin.

675. **Metzger**, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 901; — CBl. **1902**, II, 1391:
Thorium, Fällg. durch Fumarsäure. Best. im Monazitsand.

676. **Auer v. Welsbach**, Ch. N. **85**, 254; — CBl. **1902**, II. 166:
Gasglühlicht, Geschichte.

677. **Killing**, Journ. Gasbel. **44**, 461; — CBl. **1902**, II, 672:
Glühkörperuntersuchung.

678. **White u. Traver**, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1012; — CBl. **1902**, II, 972:
Gasglühlicht, Theorie.

679. **Féry**, Ann. chim. phys. [7] **27**, 433: — CBl. **1903**, I, 522:
Gasglühlicht, Theorie.

680. **Engler u. Wöhler**, Z. anorg. Chem. **29**, 1; — CBl. **1902**, I, 239:
Cer, Thorium als Katalysatoren.

681. **White, Russell u. Traver**, Am. Gas Light Journ. **76**, 1413; — Journ. Gasbel. **46**, 787; — CBl. **1903**, II, 1482:
Gasglühlicht, Theorie.

682. **H. Biltz**, Ber. **35**, 562: — CBl. **1902**, I, 618:
Stellg. d. selt. Erd. im period. System.

683. **Drossbach.** Z. angew. Chem. **1902**, 487; — CBl. **1902**, II, 147:
Cerium, oxalic. medic. Bemerkungen zu 648.

684. **Baskerville u. Lemly**, Proc. Am. Chem. Soc. **24**, 67, 69:
Thorium, Reakt. mit organ. Basen.

685. **Böhm**, Z. angew. Chem. **1902**, 1282:
Ceriterden, Trg. durch die Chromatmethode (552, 558, 648).

686. **R. J. Meyer**, Z. anorg. Chem. **33**, 113; — CBl. **1903**, I, 56, I. Mitt.:
Der mikroskop. Nachweis d. selt. Erd. Gegen Behrens 624.

687. **R. J. Meyer**, Z. anorg. Chem. **33**, 113; — CBl. **1903**, I, 196, II. Mitteilung:
s. 686.

687a. **Geipel**, Z. Kryst. **35**, 608:
Kristallograph. Unters. an Cer- u. Thoriumdoppelnitraten s. Meyer u. Jacoby (574, 613).

687b. **Hantzsch u. Desch**, Lieb. Ann. **323**; — CBl. **1902**, II, 782:
Lanthanacetylaceton.

1903.

688. **Job**, C. r. **136**, 45; — CBl. **1903**, I, 433:
Ceroacetat, Lanthanacetat als Sauerstoffüberträger bei d. Oxydat. d. Hydrochinons.

689. **Brauner**, Z. anorg. Ch. **33**, 317; — CBl. **1903**, I, 381:
Lanthan, Atomgew. 605, 666. Gegen Jones 665.

690. **Muthmann u. Kraft**, Lieb. Ann. **325**, 261; — CBl. **1903**, I, 690:
Forts. v. 641. Cer, Lanthan, Nitride u. Hydrüre. Einw. v. O, CO_2, CO, C_2H_4, CH_3Cl auf die Metalle.

691. **Kellenberger u. Kraft**, Lieb. Ann. **325**, 279; — CBl. **1903**, I, 691:
Spez. Wärme u. Molekularwärme d. Hydrüre u. Nitride des Cers u. Lanthans (690).

602. **Muthmann u. Baur**, Lieb. Ann. **325**, 281; — CBl. **1903**, I, 691:
Cer, Lanthan, Dissoziationsspannung der Hydrüre.

693. **Wyrouboff u. Verneuil**, „La Chimie des terres rares". Extrait des confér. de la Soc. Chim. de Paris. Paris 1903:
Zusammenfassende Diskussion. Die Wertigk. d. selt. Erd. Die Theorie der „kondensierten" u. der „komplexen" Oxyde. Die Trg. d. selt. Erd. auf Grund dieser Theorie. Cer, Atomgew. 515, 524, 525, 533.

694. **Brauner u. Batěk**, Z. anorg. Chem. **34**, 103, I. Teil; — CBl. **1903**, I, 692:
Cer, Atomgew. Auseinandersetz. m. WYROUBOFF u. VERNEUIL (449, 450). Reindarst. nach verschied. Methoden.

695. **Brauner**, Z. anorg. Chem. **34**, 207, II. Teil; — CBl. **1903**, I, 810:
Cer, Atomgew. (694), Dioxyd, Zusammens. Farbe, Cerosulfat, Verhalt. beim Entwässern.

696. **Manuelli u. Gasparinetti**, Gazz. chim. ital. **32**, II, 523; — CBl. **1903**, I, 755:
Thorium, saures Sulfat, Doppelsulfate mit Rb u. Cs.

697. **Waegner u. Müller**, Ber. **36**, 282; — CBl. **1903**, I, 536:
Cer. Titration mit H_2O_2. Oxydation d. Cerosalze m. Wismuttetroxyd (455, 476, 529, 584), s. GIBBS 372.

698. **Browning u. Flora**, Am. Journ. Sc. [4] **15**, 177; — CBl. **1903**. I, 895:
Cerichromat.

698a. **Mühlbach**, Inaug.-Diss., München. Techn. Hochschule **1903**:
Die Elektrolyse von Cerosalzen.

699. **Baur u. Glässner**, Z. Elektrochem. **9**, 534; — CBl. **1903**, II, 415:
Cer, elektromotor. Verhalt.

700. **Waegner u. Müller**, Z. Farben u. Textilchem. **2**, 290; — CBl **1903**, II, 642:
Selt. Erd. als Beizen in d. Färberei.

701. **Jones**, Ch. N. **88**, 13; — CBl. **1903**, II, 329:
Lanthan Atomgew. (665); Polemik gegen BRAUNER (615, 666).

702. **Rosenheim, Samter u. Davidsohn**, Z. anorg. Chem. **35**, 424; — CBl. **1903**, II, 330:
Thorium, Halogenverb., Doppelsulfate, Doppelkarbonate, Doppeloxalate, Doppeltartrate u. -malate. Chlorid, Verb. mit organ. sauerstoffhalt. Körpern.

703. **Jones**, Z. anorg. Chem. **36**, 92; — CBl. **1903**, II, 483:
Lanthan, Atomgew. s. 701.

704. **Engler**, Ber. **36**, 2642; — CBl. **1903**, II, 547:
Cer, Autoxydation in alkalischer Lsg. Indirekter Verlauf unter Bildg. v. H_2O_2. Aktivierungsverhältnis s. JOB 480, 521, 530, 572, 650, 688; BAUR 646.

705. **Baur**, Ber. **36**, 3038; — CBl. **1903**, II, 931:
Cer Autoxydation in alkalischer Lösg. Aktivirungsverhältnis s. 704, 646.

706. **Waegner**, Ber. **36**, 3055; — CBl. **1903**, II, 932:
Didym, Orthophosphat; Absorptionsspektr. phosphorsäurehalt. Lösgn.
707. **Waegner** u. **Müller**, Ber. **36**, 1732; — CBl. **1903**, II, 67:
S. 697. Cer. Oxydat. m. Wismuttteroxyd vergl. Gibbs **372**.
708. **Auer v. Welsbach**, Wien. Akad. Ber. **112** (IIa) (1903):
Neodym, Praseodym, Fraktionierg. d. Ammoniumdoppelnitrate in grofsem Mafsstabe. Einheitlichk. von Nd u. Pr. Spektra, Atomgew.
709. **Wolff**, Inaug.-Diss., Bonn, 1903:
Cer, Löslichkeitsbestimmungen. Ceriammoniumnitrat, Ceroammoniumnitrate, Ceroammoniumsulfate. Cerformiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Isobutyrat, Chloracetat, Trichloracetat.
710. **Drossbach**, DRP. 143106; — CBl. **1903**, II, 270:
Cer. Fällung mit Natriumkarbonat und Kaliumpermanganat (425).
710a. **Kayser**, Berl. Akad. Abhandl. **1903**:
Yttrium, Ytterbium. Bogenspektra.
711. **Purvis**, Proc. Cambridge Phil. Soc. **12**, III, 202, 206; — CBl. **1903**, II, 1305, 1394:
Didym, Erbium, Absorptionsspektra, Einflufs der Konzentration.
712. **Killing**, Journ. Gasbel. **46**, 445; — CBl. **1903**. II, 166:
Gasglühlicht, Theorie.
713. **Urbain** u. **Lacombe**, C. r. **137**, 792; — CBl. **1904**, I, 52:
Fraktionierg. der Samarium-Gadoliniumgruppe mittels der Magnesiumdoppelnitrate unter Zusatz v. Wismutmagnesiumnitrat.
714. **Hartwell**, Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 1128; — CBl. **1904**, I, 53:
Verhalten d. selt. Erd. gegen organ. Basen (673, 674).
715. **R. J. Meyer**, Z. anorg. Chem. **37**, 378; — CBl. **1904**, I, 150:
Cer, Reindarst. Cerdioxyd, Eigensch. Farbe; seine Redukt. im Wasserstoffstrome.
716. **Baskerville**, Ch. N. **88**, 263; — CBl. **1904**, I, 150:
Einw. v. ultraviol. Licht auf die selt. Erd.
717. **Boehm**, Z. angew. Chem. **1903**, 1129; — CBl. **1904**, I, 215.
Cer, Abscheid. m. Kaliumpermanganat u. Alkali (Drossbach 425, 710).
718. **Boehm**, Z. angew. Chem. **1903**, 1220; — CBl. **1904**, I, 430:
Praseodym, Zerlegbarkeit (552, 558).

1904.

719. **Haber u. Richardt**, Z. anorg. Chem. **38**, 5; — CBl. **1904**, I, 342: Gasglühlicht, Theorie.

720. **Kunz u. Baskerville**, Ch. N. **89**, 1; — CBl. **1904**, I, 399: Einw. v. Radium-, Röntgen- u. ultraviol. Strahlen auf Mineralien (716).

721. **Wild**, Z. anorg. Chem. **38**, 191; — CBl. **1904**, I, 497: Best. d. Äquivalentes d. selt. Erd. durch Titration d. zur Fällg. erforderl. Oxalsäure.

722. **Marc**, Z. anorg. Chem. **38**, 121; — CBl. **1904**, I, 498: Zerlegung v. Monazitendfraktionen. Gadolinium, Reindarst. Samarium, Neodym.

723. **Baskerville u. Kunz**, Am. Journ. Sc. [4] **17**, 79; — CBl. **1904**, I, 499; Wirkung radioactiver Stoffe auf die selt. Erd. (716, 720).

724. **Urbain u. Lacombe**, C. r. **138**, 84; — CBl. **1904**, I. 541: Anwendung der Wismutdoppelnitrate als Trennungsmittel. Forts. v. 713.

725. **Engler** Ber. **37**, 49; — CBl. **1904**, I. 566: Cer, Autoxydation in alkalischer Lösg. Wiederholung d. Versuche 704 gegen Baur 705.

726. **R. J. Meyer u. Aufrecht**, Ber. **37**. 140; — CBl. **1904**, I, 567: Cerisulfat, wasserfreies, Cerocerisulfat, Synthet. Darst. u. Zusammens.

727. **Kettembeil**, Z. anorg. Ch. **38**, 213; — CBl. **1904**, I, 503: Versuche zur Herst. v. Amalgamen d. selt. Erd. durch Elektrolyse an Hg-Kathoden.

728. **Brauner u. Picek**, Z. anorg. Chem. **38**, 322; — CBl. **1904**, I, 710: Saure Sulfate (Erdschwefelsäuren) von Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Yttrium, Thorium.

729. **Baskerville u Turrentine**, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 46; — CBl. **1904**, I, 710: Praseodym, Reinabscheidg. u. Trg. von Lanthan durch Zitronensäure. Citrat.

730. **Baskerville u. Stevenson**, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 54; — CBl **1904**, I, 711: Neodym, Reindarst., Trg. von Lanthan durch frakt. Fällg. der Chloride m. gasförm. HCl.

731. **Baskerville u. Holland**, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 71; — CBl. **1904**, I, 712:

Prascodym, Neodym, Vergebl. Vers. Alaune darzust. Doppelsulfate m. Caesium.

732. **Baskerville u Mofs**, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 75; — CBl. **1904**, I, 712:
Lanthan. Alaune existieren nicht (731) Doppelsulfate m. Rubidium u. Caesium.

733. **Baskerville u. Catlett**, J. Am. Chem. **26**, 75; — CBl. **1904**, I, 713:
Lanthan. Bildg. v. Lanthanaten d. Einw. v. Alkali auf d. Karbonat.

734. **Sainte-Claire Deville**, Journ. Gasbel. **47**, 21; — CBl. **1904**, I, 766:
Gasglühlicht, Theorie.

735. **Baur**. Ber. **37**, 795; — CBl. **1904**, I, 991:
Cer, Autoxydation in alkalischer Lösg. Aktivierungsverhältnifs, s. Engler 704, 725. Baur 646, 705.

736. **Benedicks**, Z. anorg. Chem. **39**, 41; — CBl. **1904**, I, 991:
Atomvolumen d. selt. Erd. in Beziehung auf das period. Syst.

737. **W. Biltz**, Ber. **37**, 719; — CBl. **1904**, I, 1001:
Lanthanacetat u. Jod.

738. **Matignon u. Bourion**, C. r. **138**, 631; — CBl. **1904**, I, 1056:
Chloride von Thorium, Praseodym, Neodym, Samarium. Darst. aus d. Oxyden mit Chlor u. Schwefelchlorür.

739. **Urbain u. Lacombe**, C. r. **138**, 627; — CBl. **1904**, I, 1106:
Europium, Trg. v. Gadolinium. Sulfat, Oxyd, Atomgew.

740. **W. Biltz**, Ber. **37**, 1095; — CBl. **1904**, I, 1123:
Kollloidale Lösgn. v. Thorium- u. Cerihydroxyd.

741. **Baskerville u. Foust**, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 104; — CBl. **1904**, I, 1182:
Selt. Erd. als Beizen in der Färberei (vgl. 700).

742. **Muthmann u. Weifs**, Lieb. Ann. **331**, 1; — CBl. **1904**, I, 1393:
Fraktionierg. d. Ceriterden mittels d. Magnesiumdoppelnitrate (s. Drossbach 662). Darst. von met. Lanthan, Praseodym, Neodym d. Schmelzelektrolyse d. Chloride. Eigensch. d. Metalle (vgl. 641).

743. **Muthmann u. Beck**, Lieb. Ann **331**, 46; — CBl. **1904**, I, 1395:
Legierungen von Cer u. Lanthan mit Al, Mg, Hg. Eigensch.

744. **Muthmann u. Beck**, Lieb. Ann. **331**, 58; — CBl. **1904**, I, 1395:
Neodym, Praseodym, Hydrüre, Nitride (690, 691, 692).

745. **Muthmann**, Lieb. Ann. **331**, 60; — CBl. **1904**, I, 1396:
Elektrolyse d. Salze d. Ceriterden. Kritisches.

746. **W. Biltz**, Lieb. Ann. **331**, 334; — CBl. **1904**, I, 1593:
Acetylacetonate v. Thorium, Didym, Praseodym, Neodym,

Samarium, Cer u. Lanthan. Wertigkeit, Molekulargewichtsbest. Thorium. Atomgew. Spaltbarkeit.

747. **Aso**, Bull. Coll. Agric. Tokio; — CBl. **1904**, II, 49: Thorium, Cer, Reizwirkung d. Salze auf Pflanzen.

748. **Lacombe**, Bull. soc. chim. [3] **31**, 570; — CBl. **1904**, II, 63: Fraktionierg. d. Ceriterden mittels d. Mangandoppelnitrate.

749. **Brauner**, Z. anorg. Chem. **39**, 261; — CBl. **1904**, II, 83: Cerisulfat, Cerocerisulfate (komplexe Cerischwefelsäuren), Lanthan-, Praseodym-, Neodymcerisulfat (726, 728).

750. **Sterba**, Ann. chim. phys. [8] **2**, 193; — CBl. **1904**, II, 83: Cer, Reindarst. Cerdioxyd, Eigensch. Farbe, Einfl. v. Beimengungen. Reduktion, Cerosulfid, Oxysulfid, Oxykarbid (vgl. 694, 695, 715).

751. **Urbain u. Lacombe**, C. r. **138**, 1166; — CBl. **1904**, II, 85: Samarium, Reindarst. Atomgew.

752. **Waegner**, Chem. Ind. **27**, Nr. 12: Technische Verwend. d. selt. Erd.

753. **Dehnicke**, Inaug.-Diss., Berlin **1904**: Cer, Chlorid. Doppelsalze m. $BiCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$; Lanthanbromid mit $BiBr_3$, $SbBr_3$. Isomorphieverhältnisse.

754. **W. Biltz u. Clinch**, Z. anorg. Chem. **40**, 218: Acetylacetonate v. Thorium, Cer, Didym.

755. **Guertler**, Z. anorg. Chem. **40**, 225: Einwirk. von Borsäureanhydrid auf d. selt. Erd.

756. **Stibing**, Z. Kristallogr. **39**, 385: Cer, Lanthan, Legierungen m. Aluminium. Krystallform.

757. **Aufrecht**, Inaug.-Diss., Berlin **1904**: Praseodym, Lichtabsorption d. Salzlösgn. im Zusammenhange m. ihrer Dissoziation. Leitfähigkeitsbest. u. Dissoziationsgrad v. Salzen d. Cers, Neodyms, Praseodyms, Samariums.

758. **Neish**, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 780; — CBl. **1904**, II, 848: Thorium, Trennung von den Ceriterden durch m-Nitrobenzoesäure und quant. Best. im Monazitsande.

759. **R. J. Meyer**, Z. anorg. Chem. **41**, 97: Trg. der Ceriterden mit Kaliumkarbonat, Doppelkarbonate. Reindarst. von Lanthan, Praseodym. Nachweis u. Abscheidung von Cer. Zusammens. d. Praseodymoxyde.

760. **Baskerville**, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 922: Thorium, Spaltung d. Sublimation des Chlorids. (Thorium, Berzelium, Carolinium.)

761. **Exner u. Haschek**, Die Wellenlängen der Bogenspektra, I u. II (**1904**), Leipzig u. Wien bei Franz Deutike.

762. **Kellner**, Inaug.-Diss., Bonn **1904**:
Lanthan, Bogenspektrum.

763. **Koppel**, Z. anorg. Chem. **41**, 377:
Cerosulfathydrate, Löslichkeits- u. Stabilitätsverhältnisse.

764. **Schilling**, Das Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreiche. München u. Berlin bei R. Oldenbourg, **1904**.

765. **Hofmann**, Inaug.-Diss. Erlangen **1904**:
Lichtemission von ThO_2, CeO_2 u. deren Mischungen.

766. **Nieszytka**, Inaug.-Diss. Halle, **1904**:
Cer, naphtalinsulfosaure Salze.

767. **Engler**, Ber. **37**, 3268; — CBl. **1904**, II, 1280:
Cer, Autoxydation in alkalischer Lösg., Aktivierungsverhältnis, s. 646, 704, 705, 725, 735.

768. **Margosches**, J. pr. Chem. [2] **70**, 129; — BCl. **1904**, II, 1153:
Cerdioxyd als oxydierendes Agens bei der Skraupschen Chinolinsynthese.

769. **Myers**, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 1124; — CBl. **1904**, II, 1338:
Trg. von Eisen u. d. selt. Erd. d. Elektrolyse.

770. **Waegner**, Z. anorg. Chem. **42**, 118:
Neodym, Oxyd u. Superoxyd. Reflexionsspektra.

771. **Humphreys**, Astrophys. Journ. **20**, 266:
Yttrium, Ytterbium im Flufsspat.

772. **Urbain**, C. r. **139**, 736; — CBl. **1905**, I, 67:
Isolierung einer neuen Erde aus den Yttererden ($Z\delta$?) s. 406: Fraktionierg. mittels d. Nickeldoppelnitrate, der Nitrate bei Gegenw. v. Wismutnitrat u. d. Äthylsulfate.

773. **Bunte**, Ber. üb. die Verh. des V. Internat. Kongr. für Angew. Chem., Berlin **1904**, I, 726:
Gasglühlicht, Theorie.

774. **Rogers u. Smith**, J. Am. Ch. Soc. **26**, 1474; — CBl. **1905**, I, 142:
Doppelwolframate.

775. **Lecoq de Boisbaudran**, C. r. **139**, 1015; — CBl. **1905**, I, 211:
$Z\delta$ in Beziehg. zu 772.

1905.

776. **Weifs u. Aichel**, Lieb. Ann. **337**, 370:
Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen.

777. **Böhm**, Die Darstellung der seltenen Erden. 2 Bde. Leipzig bei Veit u. Comp. 1905.



II. Autorenregister.

III. Sachregister.

A. Allgemeines.

B. Die Elemente und ihre Verbindungen.

1. Die Ceriterden. Allgemeines.

2. Cer.

5. **Praseodym.**

6. **Lanthan.**

Während der Drucklegung dieser Bibliographie erschien das aufserordentlich gründliche Werk von C. Richard Böhm: „Die Darstellung der seltenen Erden". 2 Bände, Leipzig 1905, Verlag von Veit & Comp. Obgleich dasselbe sowohl in der Be-

nutzung und Anführung der Quellen als auch in der Darstellung weit über die Grenzen des in seinem Titel gekennzeichneten Teilgebietes hinausgeht, so ist es nach Anlage und Inhalt doch nicht als eine vollständige „Chemie der seltenen Erden" zu bezeichnen, so dafs vorstehendes Literaturverzeichnis auch nach dem Erscheinen des Böhmschen Werkes von Nutzen sein dürfte.

Abgeschlossen am 25. Januar 1905.

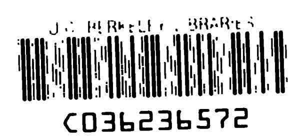
Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1904.










U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236572

